ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Robert LALLEMENT

PREMIÈRE THÈSE

Existence et structure des monocarbures de terres rares. Étude de leurs propriétés magnétiques à basses températures.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président

FRIEDEL, DREYFUS — Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE :
28

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Robert LALLEMENT

PREMIÈRE THÈSE

Existence et structure des monocarbures de terres rares.
Étude de leurs propriétés magnétiques à basses températures.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président

FRIEDEL, DREYFUS — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . . M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo. & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith. & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	THILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DIGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo. compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY.	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOUCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAHEN	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGHANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général . . . R. POULAIN

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9
A - Fabrications	9
B - Les mesures proprement dites	11
B-1 - structures cristallines	11
B-2 - résistivités	11
B-3 - pouvoir thermoélectrique	12
B-4 - susceptibilité magnétique	12
B-5 - chaleur spécifique	13
B-6 - divers	14
CHAPITRE II - DIAGRAMME TERRES RARES - CARBONE -	
A - Diagrammes connus	15
B - Non existence de LaC, CeC, NdC, PrC	15
B-1 - non existence des monocarbures cériques	15
B-2 - explication	17
C - Diagramme proposé	17
C-1 - description	17
C-2 - carbure MC_x	19
C-3 - carbure M_2C	19
C-4 - point de fusion des carbures	20
C-5 - micrographies	20
CHAPITRE III - ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES	23
A - Les carbures MC_x	23
A-1 - résultats	23
A-2 - paramètres	23
B - Les carbures M_2C	24
B-1 - rayons X	24
B-2 - diffraction des neutrons	26
C - comparaison avec les résultats de GSCHNEIDNER	27
CHAPITRE IV - LES MESURES A BASSES TEMPERATURES	31
A - Résistivités	31

Pages

A-1 - généralités 31
A-2 - résistivité 31
A-3 - erreurs 36
A-4 - premiers commentaires 36

B - Pouvoir thermoélectrique 36

B-1 - résultats 36
B-2 - commentaires 36

C - Susceptibilités magnétiques 40

C-1 - généralités 40
C-2 - résultats 40
C-3 - méthode d'analyse des résultats 43
C-4 - problème du maximum de $\chi(T)$ 43
C-5 - étude par diffraction des neutrons 43

D - Chaleur spécifique électronique 43

CHAPITRE V - INTERPRETATION DES RESULTATS 47

I - Structure magnétique des carbures 47

A - Etude de l'état ordonné 47

A-1 - nature de l'ordre 47
A-2 - structure proposée 47
A-3 - moment ordonné 48
A-4 - anisotropie magnétique 48

B - Susceptibilités magnétiques 49

B-1 - valence des ions terres rares 49
B-2 - température de transition 50
B-3 - conclusion 51

C - Calculs 53

C-1 - calcul de ΣF 53
C-2 - évaluation de $k_F D$ 54
C-3 - calcul de n, m^* et Γ 54
C-4 - commentaire 55
C-5 - résumé 56

II - Résistivité et pouvoir thermoélectrique 56

A - résistivité résiduelle 56
B - résistivité magnétique 56
C - températures de transition, ordre local 57

III - Calculs dans l'hypothèse d'un ordre local 57

A - rappels de théorie 57
B - calculs 58
C - problème des carbures ordonnés 59

IV - Conclusion 59
V - Chaleur spécifique électronique 60

A - température de DEBYE 60
B - densités d'états 60
C - structure électronique des carbures 60
D - résistivité et pouvoir thermoélectrique 61
E comparaison avec les théories 61

CONCLUSION GENERALE 63

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux Roses dans les laboratoires des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques. Je remercie Messieurs GRISON, BLIN et SEBILLEAU qui m'ont permis de poursuivre cette étude dans leur service. Je remercie également Monsieur le Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires d'avoir bien voulu que ce travail soit présenté sous forme de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. FIREDEL qui a dirigé cette thèse. Ses précieux conseils m'ont été d'un puissant secours tout au long de cette étude.

Je remercie également Monsieur le Professeur GUINIER d'avoir bien voulu présider le Jury et Monsieur le Professeur DREYFUS d'avoir accepté d'être examinateur.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le concours de Messieurs MERIEL, BACCHELA et PINOT du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires du Saclay qui ont effectué les mesures neutroniques. Je les remercie vivement de leur coopération très efficace et très sympathique.

De même Messieurs SOULE et ROCHE du Service de Calcul Electronique de Fontenay ont droit à mes remerciements pour le gros travail qu'ils ont effectué à ma demande. La nature n'a hélas pas voulu se conformer aux résultats des calculs.

Je ne peux passer sous silence l'aide inestimable et efficace des équipes de techniciens de la Section de Métallurgie du Plutonium, Monsieur VENDITTI dont l'habileté et la patience ont permis de mener à bien les difficiles fabrications, Monsieur PUECHBROUSSOU dont la minutie et le soin ont permis de nombreuses mesures à basses températures, ainsi que Messieurs QUILICO et FRANCOIS.

Je dois aussi reconnaître avec gratitude le soutien efficace de tous mes collègues, en particulier celui de Messieurs COSTA et PASCARD pour de nombreuses et stimulantes discussions.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.
Digitized by the Internet Archive
in 2026
https://archive.org/details/IA41544322_0030

INTRODUCTION

Les études sur les carbures réfractaires des métaux de transition ont déjà donné lieu à de nombreux travaux (HAGG, Von STACKELBERG, RUNDLE) qui n'ont cessé de croître ces dernières années. [1, 2 à 6].

Les études couramment entreprises au CEN/FAR dans nos laboratoires concernent principalement les carbures d'actinides [7, 8] et les carbures des métaux de transition [9, 10]. Il nous a semblé intéressant d'étendre les études à la série des métaux de terres rares, comparable par bien des aspects à la série des actinides.

Les carbures étudiés le plus fréquemment sont les monocarbures de formule générale MC, cubiques à faces centrées (type NaCl).

Les atomes de métal (de transition ou des terres rares) occupent les positions de type Na, tandis que les atomes de carbone occupent les positions de type Cl. Chaque atome d'un type est donc situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de l'autre type. Considérée d'une autre façon, la structure cristalline peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées d'atomes métalliques, les atomes de carbone occupant les interstices octaèdriques de la structure métallique.

Il est très fréquent [11] de rencontrer dans ces carbures des composés déficients en carbone. Leur structure cristalline dérive simplement de la structure décrite plus haut : les atomes de carbone se disposent au hasard dans les interstices octaèdraux, laissant un certain nombre de sites vacants.

La formule de ces carbures sous-stoechiométriques peut s'écrire MC_x ($x < 1$). Dans l'ensemble de notre travail, MC_x correspondra toujours aux carbures décrits ci-dessus, où les atomes de carbone sont disposés au hasard dans les interstices octaèdriques.

La sous-stoechiométrie de ces composés est très importante. Elle joue un rôle important dans les questions relatives au frittage, à la stabilité [12], ainsi que dans les problèmes liés à la structure électronique [8]. Ces quelques mots expliquent pourquoi nous avons décidé d'étudier les carbures de terres rares cubiques faces-centrées (type NaCl), et fortement sous-stoechiométriques découverts par SPEDDING, GSCHNEIDNER et DAANE [13]. Notre étude suivra plusieurs directions facilement prévisibles :

1/ L'étude préliminaire de SPEDDING, GSCHNEIDNER et DAANE annonçait que Gd C_x était ferromagnétique à l'ambiante et que Tb C_x était antiferromagnétique à 77°K. Nous devons donc attendre des transitions ordre-désordre magnétique à basses températures.

Nous détecterons les anomalies par des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique [14 et 15], la nature de l'ordre magnétique étant précisée par des mesures de susceptibilité magnétique et de diffraction des neutrons.

Nous nous efforcerons de préciser la nature des couplages entre les ions magnétiques et de vérifier que ce sont des couplages indirects par l'intermédiaire des électrons de conduction, comme dans les métaux eux-mêmes.

2/ L'étude des couplages magnétiques nous permettra d'évaluer des paramètres importants relatifs à la structure de bande des carbures : nombre d'électrons, vecteur d'onde, masse effective etc...

Les résultats de nos mesures conduisent à adopter pour les carbures une structure électro-

nique très voisine de celle du métal. Des mesures de chaleur spécifique électronique confirmeront cette analogie.

3/ Tout au cours de cette étude nous devrons examiner les variations des propriétés physiques en fonction de la teneur en carbone, le large intervalle de composition prévu et la forte sous-stoechiométrie laissant présager des variations notables des propriétés physiques.

En outre, au cours de nos expériences, nous avons trouvé que dans la maille des carbures, les atomes de carbone pouvaient s'ordonner dans certaines conditions, autour de la composition M_2C. Nous devrons donc déterminer l'influence de la mise en ordre des atomes de carbone sur les propriétés étudiées.

L'ensemble des mesures dont nous venons de parler a été fait sur les carbures des six terres rares suivantes :

Sm, Gd, Dy, Ho, Er et Yb.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A - FABRICATIONS :

La technique de fabrication des carbures frittés est bien connue et a souvent été décrite [11] .

Le principe est le suivant : le métal est d'abord réduit en poudre par hydruration, puis le carbone et l'hydrure sont mélangés en proportions convenables et compactés. Les pastilles ainsi fabriquées sont ensuite chauffées vers 800°C pour une première étape de carburation. En général les pastilles de carbure ainsi obtenues sont broyées, compactées à nouveau, et subissent ensuite un frittage entre 1000 et 1200°C. Cette température est suffisante pour obtenir des produits denses, les points de fusion de nos carbures étant relativement bas (1500°C à 1900°C).

Cette méthode est simple et permet d'ajuster très bien la teneur en carbone. En revanche elle implique la manipulation de poudres très oxydables, spécialement en présence d'humidité. Nous avons dû travailler entièrement sous atmosphère inerte, en boites à gants [11]. Nous avons opéré sous atmosphère d'argon purifié en permanence (le gaz circule sur une colonne de copeaux de titane-zirconium à 700°C qui absorbe l'oxygène et sur une colonne desséchante à base de zeolithes capables d'absorber l'eau). Malgré ces précautions nous pensons que nos carbures contiennent de l'oxygène et de l'azote en quantité appréciable.

La photographie 1 présente une vue d'ensemble de la chaîne de fabrication. Elle illustre suffisamment la complication qu'entraîne la nécessité d'opérer en boîtes à gants...

Cette technique de fabrication nous distingue de GSCHNEIDNER et de CHUBB qui fabriquaient leurs carbures par coulée à l'arc [13, 16].

Les fabrications furent en général sans histoire : l'hydruration des terres rares est facile vers 500 à 600°C, la carburation et le frittage se font très bien à des températures relativement basses, faciles à obtenir dans des fours usuels (1200°C à 1400°C maximum).

Les seules exceptions sont relatives aux carbures de samarium et d'ytterbium pour lesquels nous avons rencontré de grandes difficultés.

En effet ces deux métaux sont très volatils. Leurs points de fusion et d'ébullition sont très bas :

Sm	T_f = 1072°C	T_B = 1670°C
Yb	T_f = 824°C	T_B = 1320°C

La technique décrite, qui comporte un frittage sous vide secondaire (10^{-6} torr) conduit à une volatilisation presque totale du métal.

Nous avons essayé plusieurs autres méthodes avec des succès très relatifs :

Les fabrications les meilleures ont été obtenues en carburant sous une pression d'environ 1 kg. d'argon vers 1100°C.

Toutefois les produits obtenus sont mal frittés et sont certainement notablement contaminés en oxygène et en azote. De plus une vaporisation de métal a lieu malgré la pression d'argon et nous n'avons jamais pu contrôler parfaitement la teneur des produits obtenus.

Ainsi pour les carbures de samarium nous avons toujours obtenu des traces de carbure supérieur, et pour les carbures d'ytterbium, soit des traces d'hydrure non dissocié, soit des traces de carbure supérieur.

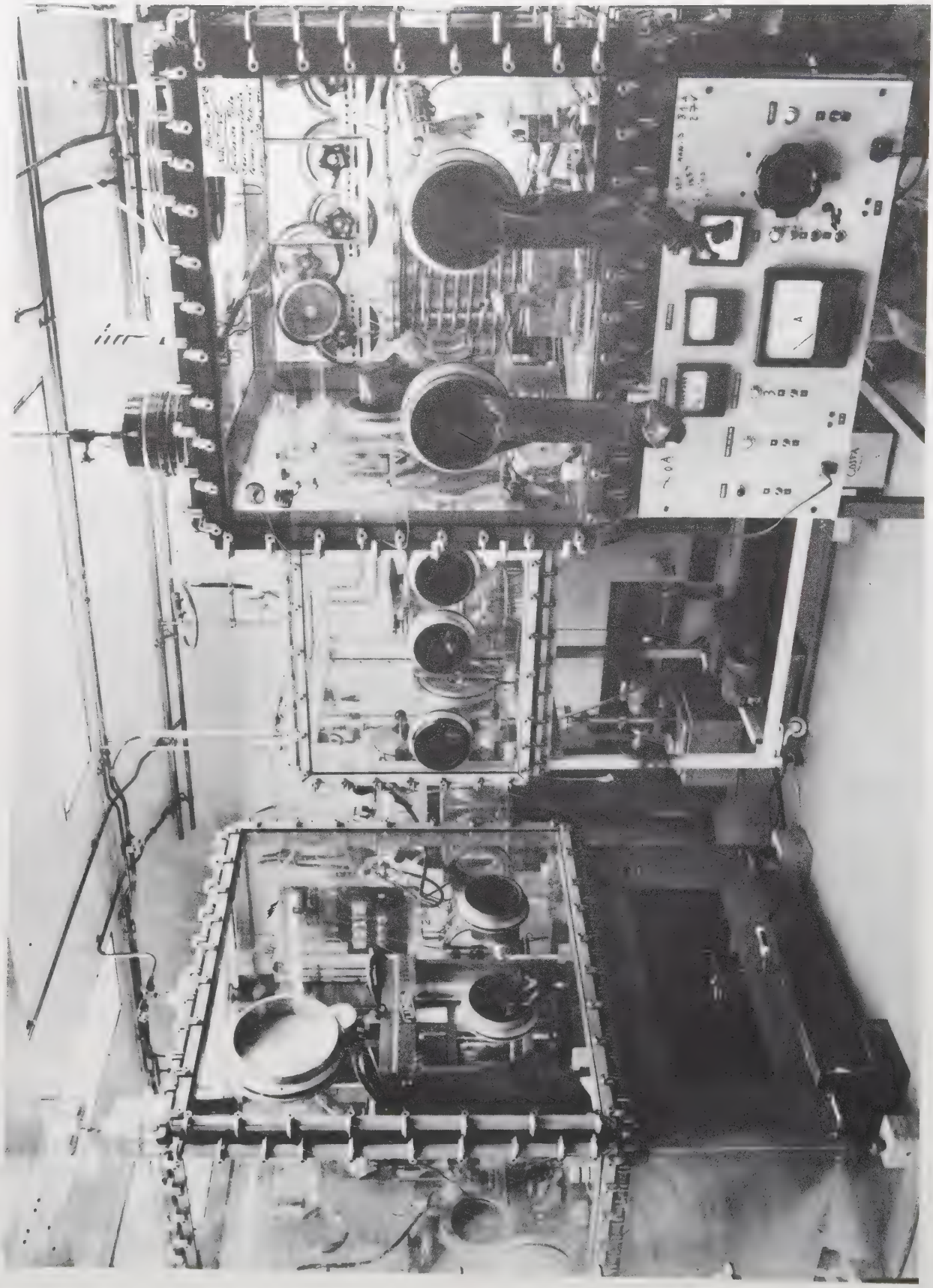


Figure 1 - Vue d'ensemble de la chaîne de fabrication

Les quantités assez réduites de métal dont nous disposions ne nous ont pas permis de chercher les conditions les meilleures pour obtenir les produits purs et contrôler leur teneur.

B - LES MESURES PROPREMENT DITES -

Les mesures que nous avons faites sont de deux types. Les unes ont trait aux problèmes de structure cristalline : ce sont les mesures de paramètres, la détermination des réseaux cristallins par diffraction de rayons X, la détermination de la position des atomes de carbone par diffraction des neutrons.

Les autres sont liées aux problèmes de structure électronique et de magnétisme : ce sont les mesures de résistivité électrique, de pouvoir thermoélectrique, de susceptibilité magnétique à basse température et de chaleur spécifique électronique.

B - 1. La détermination des structures cristallines :

Les techniques sont classiques : nous avons essentiellement travaillé sur des poudres, soit en utilisant la méthode DEBYE-SCHERRER, soit en prenant des enregistrements précis de spectres X au goniomètre Philipps (montage focalisant).

Dans le cas particulier dont nous parlerons plus loin, où nous avons rencontré des structures où les atomes de carbone s'ordonnaient, nous avons fait une mesure de diffraction des neutrons à la température ambiante(*). Comme le facteur de structure du carbone pour les neutrons est comparable à celui des terres rares (contrairement au cas des rayons X) il est possible d'avoir une idée précise de la position des atomes de carbone.

B - 2. Résistivité :

Nous avons mesuré la résistivité par la méthode potentiométrique. L'échantillon dont nous voulons mesurer la résistivité est placé en série avec une résistance étalon connue. Les deux résistances sont parcourues par un même courant continu constant. La comparaison des d.d.p. aux bornes des deux résistances nous donne la résistance de l'échantillon.

Nous avons mesuré la résistivité soit de 4°K à l'ambiante, soit de l'ambiante à 500°C environ. Aux basses températures nous avons utilisé un thermocouple Au-Co /Ag-Au [18] dont la sensibilité vers 4°K est encore de 4 $\mu v/^{\circ}K$.

erreurs :

a) températures :

Le thermocouple permet de mesurer les températures à mieux d'un degré près. Toutefois dans notre cas, la précision sur la température est limitée par les gradients thermiques : il est pratiquement impossible de faire les mesures dans une enceinte à température rigoureusement constante ; les deux extrémités d'un échantillon sont toujours à des températures différentes. Nous ne connaissons donc qu'une température moyenne. Les ΔT entre les extrémités sont assez faibles, de l'ordre de quelques degrés.

b) résistivités :

Ces gradients de températures sont une des causes d'erreurs dans nos mesures puisqu'ils engendrent des différences de potentiel supplémentaires dues aux forces thermoélectriques. Ces forces thermoélectriques ont un sens bien défini par rapport au gradient thermique. Des mesures faites avec le courant passant dans le sens direct, puis dans le sens inverse permettent donc de les éliminer. L'imprécision sur ρ atteint toutefois 1 % environ.

Mais en réalité la principale source d'erreurs provient de l'imprécision sur les dimensions de l'échantillon ; la longueur, la section sont mal connues. En fait la section d'échantillons frittés ne peut pas être considérés comme constante.

Nous devons estimer à 5 % l'erreur faite sur la valeur absolue de la résistivité.

(*) Mesures faites à Saclay, au Service de Physique du solide et de résonance magnétique nucléaire.

Pour nous résumer :

- la résistance (c'est-à-dire la forme de la courbe, les températures des anomalies etc). est connue à 1 % près.

- les valeurs absolues de la résistivité sont connues à 5 % près, essentiellement à cause d'erreurs géométriques.

B - 3. Pouvoir thermoélectrique.

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique S par la méthode différentielle [17]. S est mesuré en général par rapport à un corps de pouvoir thermoélectrique connu. Dans notre cas nous avons choisi "l'argent normal" (Ag-0,37 % Au) qui compose une des branches de notre thermocouple usuel. Le pouvoir thermoélectrique de cet alliage a été au préalable mesuré par rapport au plomb que l'on peut considérer comme la référence connue [19, 20].

Le principe de la méthode est simple : une différence de température faible ΔT est établie entre les extrémités de l'échantillon.

Deux thermocouples (composés des corps A et B connus) sont fixés aux extrémités. Ils permettent de connaître T et T + ΔT.

D'autre part les d.d.p. entre les branches identiques des deux thermocouples permettent de calculer S. En effet dans la chaîne A-M-A, on peut admettre, si T reste faible que

$$V_A = \Delta T\, S_M - \Delta T\, S_A$$

et dans la chaîne B-M-B

$$V_B = \Delta T\, S_M - \Delta T\, S_B$$

d'où

$$S_M = S_B + V_B \frac{S_A - S_B}{V_B - V_A}$$

Erreurs :

- Le principe même de la méthode introduit des erreurs. Le calcul ci-dessus revient à assimiler les courbes S(T) à leurs tangentes, ce qui implique des ΔT faibles. Or, pour avoir une bonne précision sur $V_A - V_B$ il est parfois nécessaire d'atteindre des $\Delta T \sim 10°$.

- La valeur du pouvoir thermoélectrique S_B (en l'occurence l'argent normal) est aussi entachée d'erreur. Surtout aux basses températures (T < 70°K) l'incertitude peut atteindre ± 0,5 $\mu v/°K$ [21].

- Les instruments de mesure entraînent l'erreur la plus importante. Il est impossible d'éliminer toutes les f.e.m parasites et nous avons constaté que les parasites étaient toujours de l'ordre de 3 à 5 μv.

Pour atteindre une précision relative de 3 à 5 % nous nous efforçons donc toujours de rendre V_A et V_B supérieurs à 100 μv. Ceci n'est pas toujours possible pour les basses températures où les pouvoirs thermoélectriques sont très faibles.

Nous estimons que l'erreur peut atteindre ± 1 $\mu v/°K$ aux très basses températures (T < 50°K) et ± 0,5 $\mu v/°K$ aux températures plus élevées (T > 50°K).

B - 4. Susceptibilité magnétique :

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique χ dans une balance magnétique de translation analogue à celle mise au point à la faculté des Sciences de Grenoble. La méthode de mesure est celle de FARADAY, où un échantillon petit est placé dans un entrefer d'aimant spécialement dessiné pour donner un gradient de champ constant, donc une force constante sur un échantillon placé dans le champ [22].

Les mesures ont été faites de la température ambiante à 4°K. Les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple or-cobalt. Un enroulement chauffant placé autour de l'échantillon permettait de faire varier la température entre 4°K et l'ambiante. La puissance de chauffage, ré-

gulée électroniquement permettait d'atteindre toute température de l'intervalle choisi avec une stabilité d'environ 1°.

L'erreur sur la température, due aux gradients thermiques et au positionnement du thermocouple est estimée à quelques degrés (± 3°K).

a) description sommaire de l'appareil :

L'échantillon est fixé à l'extrémité inférieure d'une tige verticale en silice, soutenue par un tetraèdre en balsa. Cette tige ne peut osciller que dans le plan vertical de symétrie de l'aimant.

La position d'équilibre de l'ensemble en l'absence de champ est repérée par une cellule photoélectrique qui reçoit un pinceau limineux traversant une fente liée rigidement à la tige de silice.

En cours de mesure, la canne se déplace sous l'action de la force magnétique constante agissant sur l'échantillon. Le déplacement de la canne est compensé par un déplacement antagoniste dû à une bobine fixée sur la tige de silice et placée dans l'entrefer d'un petit aimant permanent. En faisant varier le courant dans la bobine on peut ramener l'équipage mobile dans la position initiale, repérée par la cellule photoélectrique.

La sensibilité des mesures est très grande, puisqu'avec cet appareil, on peut détecter des variations de $\Delta\chi \simeq 4.10^{9}$ uem C.G.S.

b) erreurs :

La précision des mesures dépend de plusieurs facteurs :

- tout d'abord, la mesure absolue dépend d'un étalonnage préalable de l'appareil. En effet, les mesures réelles sont des mesures d'intensité du courant dans la bobine de rappel. L'étalonnage de ce courant se fait avec une quantité connue de sulfate de gadolinium.

- Ensuite, la géométrie du système est supposée invariable, l'échantillon est supposé à la même place que le sulfate de gadolinium, la bobine de rappel dans la même position par rapport à l'aimant permanent, ce qui, bien sûr, est difficile à réaliser.

- De plus, on suppose la température de l'échantillon très uniforme, ce qui n'est probablement pas le cas.

- La régulation du courant de l'aimant est faite à environ 1 % près, ce qui amène des oscillations de zéro.

- Pour finir, d'inévitables vibrations de l'ensemble mobile amènent encore d'autres vibrations du zéro.

Toutes ces causes réunies font que nous estimons que l'erreur relative sur les susceptibilités magnétiques atteint 2 à 3 %.

B - 5. Chaleur spécifique.

Les mesures ont été faites dans un calorimètre adiabatique mis au point au C.E.N.F.A.R. par R. CONTE [23].

Les températures étaient mesurées à $\frac{1^{\circ}}{1000}$ près à l'aide d'une sonde au germanium.

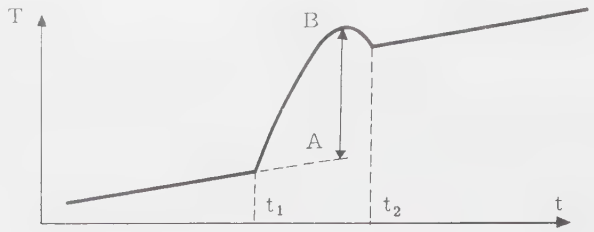
Le schéma d'une mesure est le suivant :

L'échantillon est refroidi dans son enceinte étanche plongée dans l'hélium liquide. Dans un premier temps, l'enceinte est remplie d'hélium gazeux qui assure l'échange thermique avec le bain. Nous soulignons que nous avons utilisé de l'hélium 3, ce qui permet d'éviter les anomalies du point lambda de l'hélium 4 [23].

Dans un deuxième temps, l'enceinte est évacuée, puis, une fois un vide de l'ordre de 10^{-6} torr obtenu, la mesure proprement dite commence : Un courant connu est envoyé dans la résistance chauffante connue enroulée autour de l'échantillon. Le temps de chauffage est mesuré à l'aide d'un chronomètre électronique au 1/100 s. Ainsi la puissance envoyée est connue avec précision.

La température de l'échantillon est suivie par l'intermédiaire de la sonde au germanium. On peut donc connaître l'accroissement de température due à la puissance envoyée dans l'échantillon. D'où la chaleur spécifique.

L'erreur essentielle dans nos mesures provient de la difficulté expérimentale suivante : la variation de la température de l'échantillon après l'envoi d'une puissance de chauffage donnée à l'allure ci-dessous.



Le décrochement après l'arrêt du chauffage pourrait être dû à de l'hélium absorbé sur nos échantillons plus ou moins poreux (ce sont des corps frittés) ou bien à un vide médiocre dans le calorimètre.

Pour dépouiller nos résultats, nous avons pris comme ΔT la valeur correspondant au sommet AB de notre figure. Cette valeur est évidemment un peu faible et conduit à des chaleurs spécifiques trop fortes, peut-être de 5 à 10 %.

B - 6. Techniques diverses :

Mentionnons que la détermination des produits obtenus était faite par examen de micrographies en corrélation avec l'indexation de clichés de rayons X.

Les clichés de rayons X étaient obtenus sur des poudres par la méthode DEBYE-SCHERRER. Pour les diagrammes plus précis relatifs à la structure ordonnée nous avons utilisé un goniomètre Philips.

Les micrographies ont été difficiles à réussir, nos carbures s'oxydant très vite à l'air. Nous avons poli les échantillons jusqu'au diamant $\frac{1}{4}\ \mu$ sous huile. Nous n'avons utilisé aucune attaque chimique et les photographies ont été généralement prises à travers le léger film d'huile qui reste après le polissage.

CHAPITRE II

DIAGRAMME TERRES RARES - CARBONE

A - DIAGRAMMES CONNUS -

Le diagramme complet terre-rare-carbone n'est encore pas connu parfaitement. On peut résumer les connaissances actuelles de la façon suivante :

a) le diagramme lanthane - carbone a été étudié par SPEDDING, GSCHNEIDNER et DAANE [25]. Il confirme l'existence connue depuis longtemps de LaC_2 et de La_2C_3 (figure 2).

Le diagramme Ce-C, Nd-C, Pr-C, a la même allure (voir figure 2).

b) A partir du samarium, le diagramme terre-rare - carbone est différent du diagramme précédent. Il existe un monocarbure de type NaCl et de formule MC_x [13].

Toutefois une certaine divergence existe entre les résultats connus : GSCHNEIDNER [13] donne à ce monocarbure les limites $MC_{0,25}$ à $MC_{0,40}$. En revanche CHUBB et KELLER (voir figure 3) donnent à ce monocarbure une composition voisine de $MC_{0,70}$

Ces résultats sont assez différents pour qu'avant toute mesure nous tentions d'établir le diagramme M-C dans la région pauvre en carbone. Nous n'avons pas fait une étude complète et systématique de ce diagramme, mais de nombreuses fabrications nous ont donné un certain nombre de renseignements utiles que nous avons traduits par un diagramme, dont nous reconnaissons qu'il mériterait un certain nombre d'études complémentaires.

B - NON EXISTENCE DES MONOCARBURES DE La, Ce, Nd, Pr -

B - 1.

La non existence des monocarbures de terres rares légères est assez surprenante. Elle est clairement établie par au moins deux thèses [26, 13] consacrées à la recherche infructueuse de ces carbures.

Nous avons fait quelques essais de fabrication analogues sans aucun succès, pour Ce et Pr.

La réaction Ce + carbone nous a toujours donné le cerium et le sesquicarbure de cerium, pour des essais de fabrication de $CeC_{0,3}$, $CeC_{0,5}$ et CeC.

Nous n'avons trouvé qu'une référence [27] relative à l'existence possible de CeC et PrC. Les auteurs pensent avoir fabriqué les mono-carbures CeC et PrC par réaction du métal avec un mélange méthane-hydrogène, selon la réaction :

$$Ce + CH_4 \rightleftarrows CeC + 2H_2 \quad \text{vers} \quad 600^\circ C$$

A notre avis, sous réserve de nouvelles expériences, la réaction précédente conduit plutôt à la formation d'un carbohydrure cubique faces centrées. Ces composés sont faciles à fabriquer à température moyenne et ont été découverts par les métaux de transition [28], les terres rares lourdes et les actinides [29].

Nous pensons donc que les monocarbures de terres rares légères (La, Ce, Nd, Pr) n'existent pas.

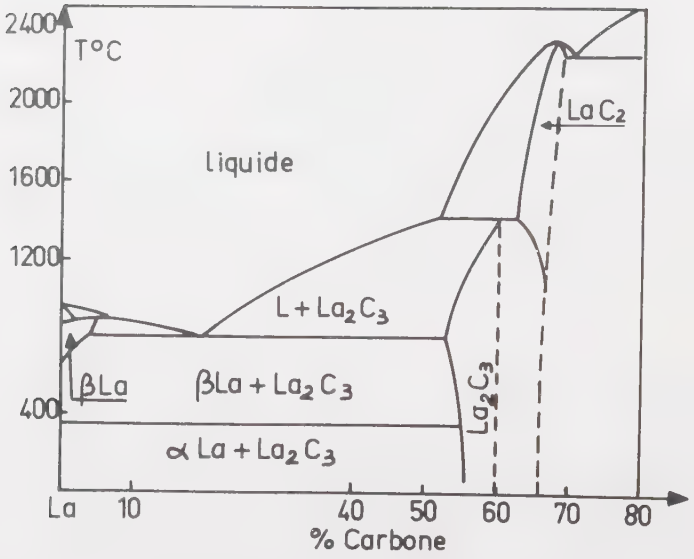


Figure 2 - Diagramme La - C

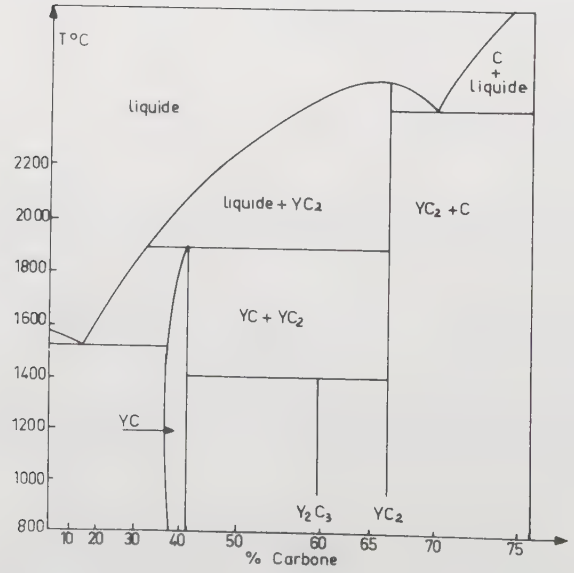


Figure 3 - Diagramme Y - C

Ce fait expérimental n'est pas expliqué de façon très satisfaisante : GSCHNEIDNER propose une explication fondée sur la taille des interstices octaèdraux offerts au carbone dans la maille du carbure : le carbone n'existe en position interstitielle octaèdrique que si le rapport $\frac{M_{carbone}}{M_{métal}}$ varie entre les limites de 0,414 et 0,732 [30].

Les valeurs de ce rapport calculées par GSCHNEIDNER sont 0,406 ; 0,418 ; 0,417 et 0,419 pour La, Ce, Pr, Nd, c'est-à-dire inférieures ou à peine supérieures à la valeur limite. Pour les autres terres rares le rapport est un peu plus grand (0,423 pour Sm et 0,440 pour Lu) et plus favorable à l'existence d'un carbure.

Cette explication ne nous paraît pas très bonne. Elle dépend trop de la valeur adoptée pour le rayon du carbone d'une part (GSCHNEIDNER choisit 0,763 Å, le rayon covalent du carbone est 0,77 Å), et d'autre part, les valeurs trouvées sont toujours très voisines de la limite théorique à laquelle il serait illusoire de donner autre chose qu'une valeur indicative.

Les terres rares légères sont donc différentes des terres rares lourdes. Cette différence n'est pas nouvelle, puisque depuis longtemps déjà les terres rares cériques forment un groupe à part dans la série des terres rares, aussi bien par leurs stabilités, leurs structures cristallines que par leurs propriétés physiques ou chimiques.

Il y a sans doute des causes électroniques (stabilité des niveaux, petit nombre d'électrons f) qui sont à la base du comportement spécial des terres cériques vis à vis du carbone.

C - DIAGRAMME PROPOSE :

C - 1.

L'expérience acquise au cours des nombreuses fabrications nous conduit à proposer le diagramme des figures 4 et 5. Il diffère assez peu de celui de CHUBB et KELLER (figure 3). Les différences sont d'une part un décalage du domaine d'existence du carbure MC_x vers les faibles teneurs en carbone, et surtout l'existence d'un domaine de compositions, centré sur la teneur $MC_{0,5}$, où les atomes de carbone s'ordonnent dans la maille du carbure.

La zone d'existence du carbure ordonné est hachurée. Les températures T_f, T_1, T_2, T_3, dépendent bien entendu du métal étudié ; mais nous croyons que ce type de diagramme est général pour toutes les terres rares lourdes, sauf peut-être pour Yb et Sm(*).

L'intervalle d'existence maximum pour MC_x, correspondant à des trempes à partir des températures T_1 et T_2, est compris entre $MC_{0,30}$ et $MC_{0,65}$

L'intervalle d'existence de la phase ordonnée est beaucoup plus étroit et doit être très voisin de la composition $MC_{0,50}$.

Remarque :

Toutes les teneurs dont nous parlons sont des teneurs nominales. Il n'y a pas eu de dosage de carbone. Il pourrait donc y avoir une erreur sur la teneur réelle de nos carbures, en particulier s'il restait du carbone libre.

Les micrographies ne nous ont pas montré d'inclusions importantes, mais les impuretés peuvent être en solution solide. Des expériences faites à Fontenay [24] montrent qu'il faut tenir compte des contaminations des poudres utilisées par l'oxygène et l'azote. Une teneur de 2 000 à 3 000 p.p.m. (en poids) d'azote est une teneur courante pour nos carbures.

Pour un carbure de formule théorique $MC_{0,5}$ cela correspond à une formule réelle $MC_{0,5}N_{0,02}$.

Cette contamination par l'azote (et l'oxygène) est donc trop faible pour fausser de façon sensible l'allure des diagrammes.

(*) Les difficultés de fabrication évoqués plus haut pour les carbures de ces métaux très volatils sont probablement à l'origine de notre échec dans l'obtention de Yb_2C et Sm_2C. Nous avons toujours obtenu ces carbures dans l'état désordonné et en présence de sesquicarbure.

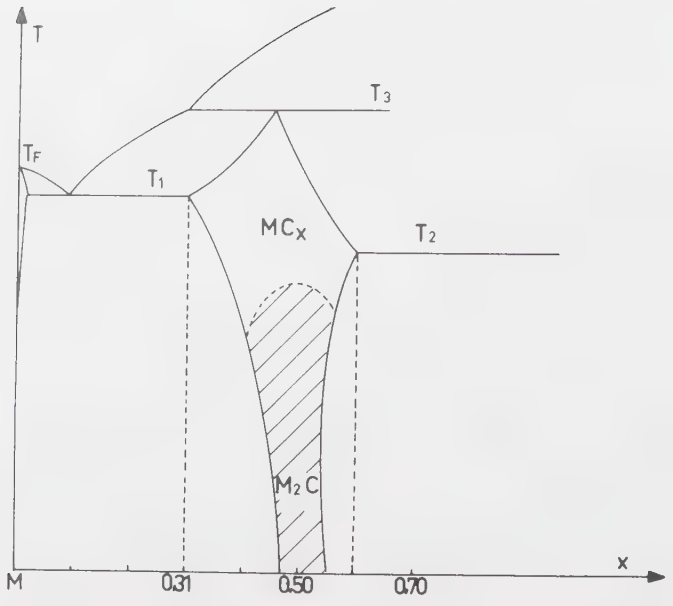


Figure 4 - Diagramme schématique dans la région pauvre en carbone

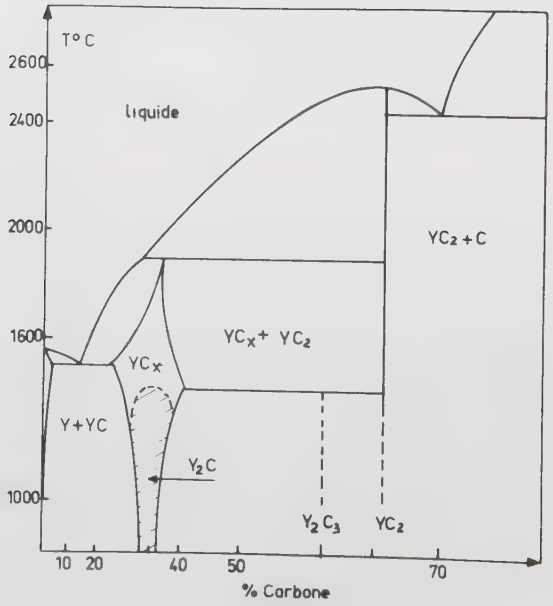


Figure 5 - Diagramme proposé.

C - 2. Carbure MC_x.

Comme GSCHNEIDNER, CHUBB et KELLER nous avons trouvé un monocarbure de terres rares cubique à faces centrées type NaCl. Ce carbure possède un assez large domaine d'existence et son paramètre varie beaucoup avec la teneur en carbone. Le tableau I et la figure 6 rassemblent les résultats des mesures de paramètres que nous commenterons plus loin.

TABLEAU I

	MC + M	MC + M_2C_3	Métal cfc	Carbure calculé
SmC		5.059 Å	5.12 Å	
GdC 2 séries	5.04 Å 5.06 Å	5.03 Å 5.02 Å	5.095 Å	5.14 Å
DyC	5.01 Å		5.02 Å	5.08 Å
HoC	4.99 Å	4.95 Å	5.00 Å	5.07 Å
ErC	4.97 Å	~ 4.94 Å	4.97 Å	5.05 Å
YbC	4.96 Å	4.88 Å	5.48 Å(*)	

(*) L'ytterbium est divalent dans le métal ce qui explique ce fort paramètre.

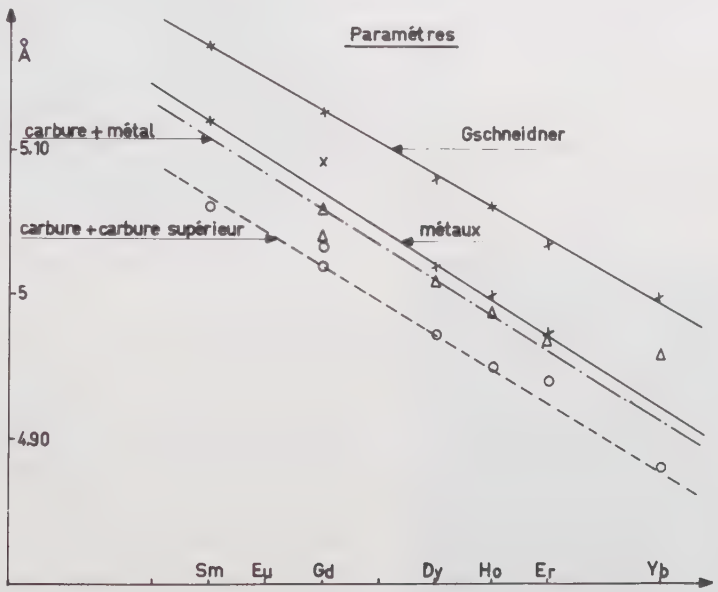


Figure 6 - Variation des paramètres.

A notre avis, ce carbure MC_x est une phase stable à haute température. Elle est obtenue à température ambiante sous une forme métastable par trempe.

Il est assez facile de tremper la phase MC_x aux extrémités de son intervalle d'existence et surtout pour les teneurs faibles en carbone. En revanche, les trempes effectuées vers le milieu de l'intervalle ($MC_{0,5}$) conduisent généralement à la phase ordonnée.

C - 3. Carbure M_2C.

Dans certaines conditions, à basses températures (T ~ 800°C environ) les atomes de carbone ne se répartissent plus au hasard dans la maille cfc du carbure. Ceci entraîne une distorsion de la maille dont nous parlerons plus loin qui permet de la reconnaître par la diffraction des rayons X. Les expériences de diffraction de neutrons sur un carbure ordonné d'holmium a permis de préciser la nature de l'ordre et de confirmer la formule M_2C.

Désormais dans le texte, MC_x correspondra au carbure "désordonné", M_2C au carbure "ordonné"

a) la phase M_2C est une phase de basses températures. Nous l'obtenons inévitablement soit seule, soit en présence de métal libre, soit en présence de carbure supérieur pour toute fabrication à des températures inférieures à 800°C.

b) il est vraisemblable que cette phase possède un léger intervalle d'existence autour de la composition M_2C, les indices de la distorsion qu'entraîne l'ordre des lacunes (dédoublement de raies X en particulier) étant plus ou moins marqués selon la teneur en carbone visée. Ils sont en général moins nets quand la phase M_2C est obtenue en présence de métal ou de carbure supérieur.

c) la phase M_2C semble difficile à désordonner.

Nous n'avons pu effectuer de vraies trempes pour avoir une idée précise sur les températures de transition ordre-désordre qui restent à déterminer.

C - 4. Point de fusion des carbures :

Le diagramme montre, malgré l'incertitude sur les températures T_1, T_2, T_3 que le point de fusion des carbures de terres rares ne peut être que bas.

Il doit être compris en gros entre la température de fusion du métal et celle du dicarbure.

Le tableau suivant indique les températures extrêmes connues.

	métal	dicarbure(33)
Sm	1072°C	2200°C
Gd	1312°C	2200°C
Dy	1007	
Ho	1461°C	
Er	1497°C	
Yb	824°C	
Y	1502°C	2500°C

D'ailleurs cette conclusion est en accord avec les faits :

- Pour des frittages à 1500°C, les carbures pauvres en carbone montrent souvent des traces de début de fusion.

- Il est extrêment facile de les couler à l'arc.

- Le frittage est facile et les carbures sont en général exempts de porosités comme le montrent les micrographies.

C - 5. Micrographies :

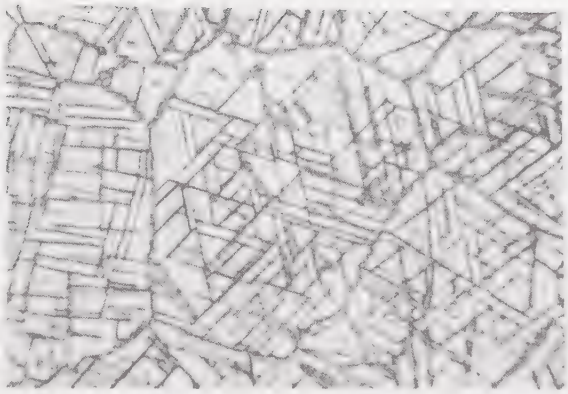
Après ce chapitre consacré aux fabrications et au diagramme terres rares - carbone, nous présentons quelques micrographies typiques de nos carbures.

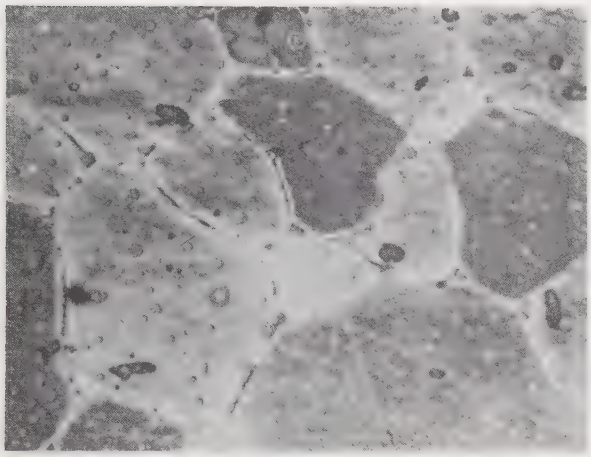
D'une façon générale nous avons fait systématiquement les micrographies de tous nos échantillons. L'examen des micrographies est en effet bien plus sensible que les clichés de diffraction de rayons X pour déceler les traces de seconde phase. Il a été difficile d'obtenir de très bonnes micrographies, car les carbures de terres rares sont extrêment oxydables à l'air. Nous avons en général opéré en polissant sous huile et très fréquemment les photographies sont prises à travers la couche d'huile subsistant sur l'échantillon poli.

Les quelques micrographies de la figure 7 montrent l'aspect typique d'un échantillon biphasé en présence de métal, un échantillon pratiquement monophasé et l'aspect assez général d'échantillons de type M_2C ordonné.

$DyC_{0,33}$

Carbure de dysprosium désordonné: métal + carbure
Métal aux joints de grain, et, peut-être, en lamelles dans le grain.



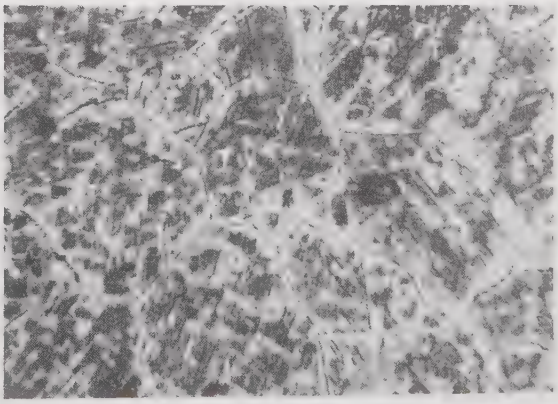


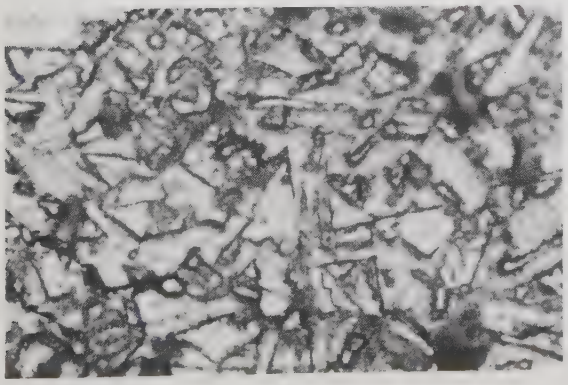
$ErC_{0,4}$

Carbure d'erbium presque monophasé; photo prise sous un film d'huile

$ErC_{0,38}$

Aux rayons X cet échantillon est Er_2C + métal.
La micrographie révèle les grains de Er_2C. Le métal est aux joints de grains, et, peut-être, en lamelles dans les grains.





$DyC_{0,60}$

Micrographie typique où la structure n'est pas révélée.
Aux rayons X : Dy_2C + Carbure supérieur.

Figure 7 -

CHAPITRE III

ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES

A - LES CARBURES MC_x

A - 1. Résultats des mesures.

Les carbures MC_x (désordonnés) sont cubiques à faces centrées type NaCl.

Les résultats des déterminations de paramètre sont consignés sur le tableau I. Pour pouvoir faire une étude quantitative des variations de paramètres des carbures, il nous a paru nécessaire de connaître les paramètres qu'auraient les métaux des terres rares s'ils étaient cfc. Le résultat de ce calcul est porté dans la 3ème colonne du tableau I.

Dans l'ensemble le paramètre du carbure désordonné le plus pauvre en carbone est très voisin et légèrement plus faible que celui du métal correspondant. Les paramètres des carbures riches en carbone sont inférieurs à ceux des carbures pauvres en carbone. La figure 6 illustre ces résultats.

Nous constatons que :

le paramètre décroît quand la teneur en carbone augmente

Ceci est tout à fait en accord avec la tendance observée dans les solutions solides de carbone dans le cérium [13]. En effet, Ce a un paramètre de 5,16 Å ; Ce saturé en carbone a un paramètre de 5,13 Å.

A - 2. Calcul des paramètres.

Nous avons calculé le paramètre des carbures de terres rares de formule MC dans l'approximation des sphères dures, à partir du rayon covalent du carbone (0,77 Å) et des rayons de FRIEDEL des atomes métalliques (voir tableau I).

Ces paramètres calculés ne correspondent pas à ceux que nous avons observés. Le calcul annonce une légère dilatation de la maille métallique, nous avons observé une faible contraction.

Selon nous, ce désaccord montre simplement que l'approximation des sphères dures n'est pas valable quand la taille de l'atome interstitiel est voisin de la dimension des interstices du réseau métallique. Dans notre cas, les interstices octaedraux offerts au carbone sont à peu près de la taille voulue pour accommoder le carbone sans modification de paramètre. Le facteur de taille n'est plus prépondérant et les effets secondaires deviennent dominants.

Nous pensons que la contraction observée doit être attribuée à des facteurs électroniques. Nous montrerons dans nos conclusions finales que les liaisons métalliques dans nos carbures sont notablement renforcées, ce qui pourrait rendre compte de la tendance à la contraction que nous observons.

A - 3.

Notons aussi la variation systématique des paramètres dans la série. Ceci traduit ce que l'on appelle généralement la contraction des lanthanides.

Les paramètres du carbure d'ytterbium peuvent être considérés comme normaux (au contraire du métal), ce qui laisse penser que l'ytterbium n'est pas différent des autres terres rares dans nos carbures.

B - LES CARBURES ORDONNES M_2C :

B - 1. Rayons X.

Nous avons constaté qu'autour de la composition $MC_{0,5}$, les produits obtenus par des fabrications à relativement basse température ($T < 800°C$) n'avaient pas un spectre de rayons X typiquement cubique faces centrées (figures 8 et 9). Leur spectre de rayons X peut se caractériser de la façon suivante :

a) les raies les plus intenses, correspondant à la séquence typiquement cfc, sont en fait multiples.

Les observations sont les suivantes :

la raie cfc 111 apparaît double
200 reste simple
220 est double
311 est triple
222 est double
400 est simple
331 est triple
420 est double

Il est facile de vérifier sur les tables de cristallographie que cette séquence correspond à une distorsion rhomboedrique du cube [32].

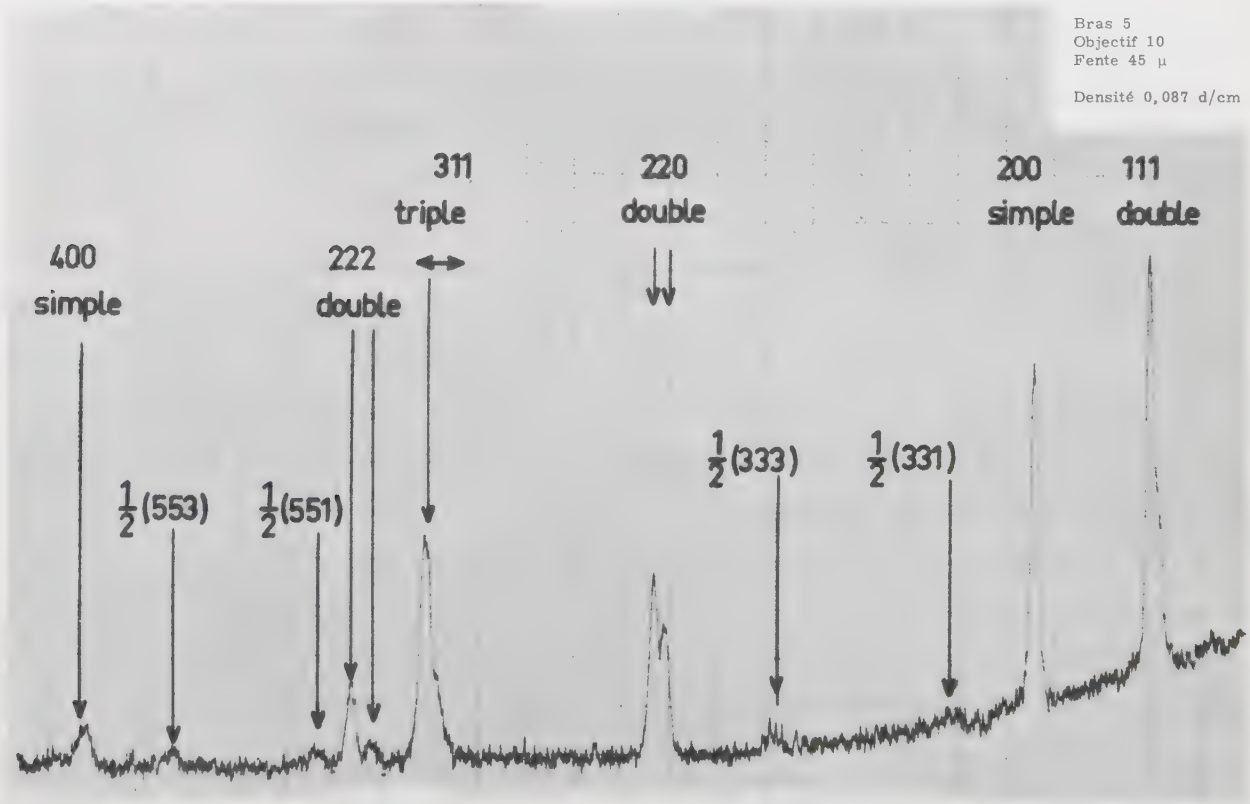


Figure 8 - Densitométrie d'un cliché x de Er_2C.

b) Des raies faibles apparaissent entre les raies fortes.

Il est facile de vérifier qu'elles ne correspondent à aucun composé du diagramme terre-rare carbone (métal ou sesquicarbure ou dicarbure). Elles ont plutôt l'allure de raies de surstructure. Nous avons donc pensé que les atomes de carbone s'ordonnaient dans la maille du carbure, entraînant des déplacements des atomes métalliques hors de leur position cfc théorique. Après ces déplacements, la maille n'est plus cubique, mais rhomboédrique, ce qui permet de comprendre l'existence de nouvelles raies.

La première analyse que nous avons faite [31] et qui rend bien compte du spectre observé,

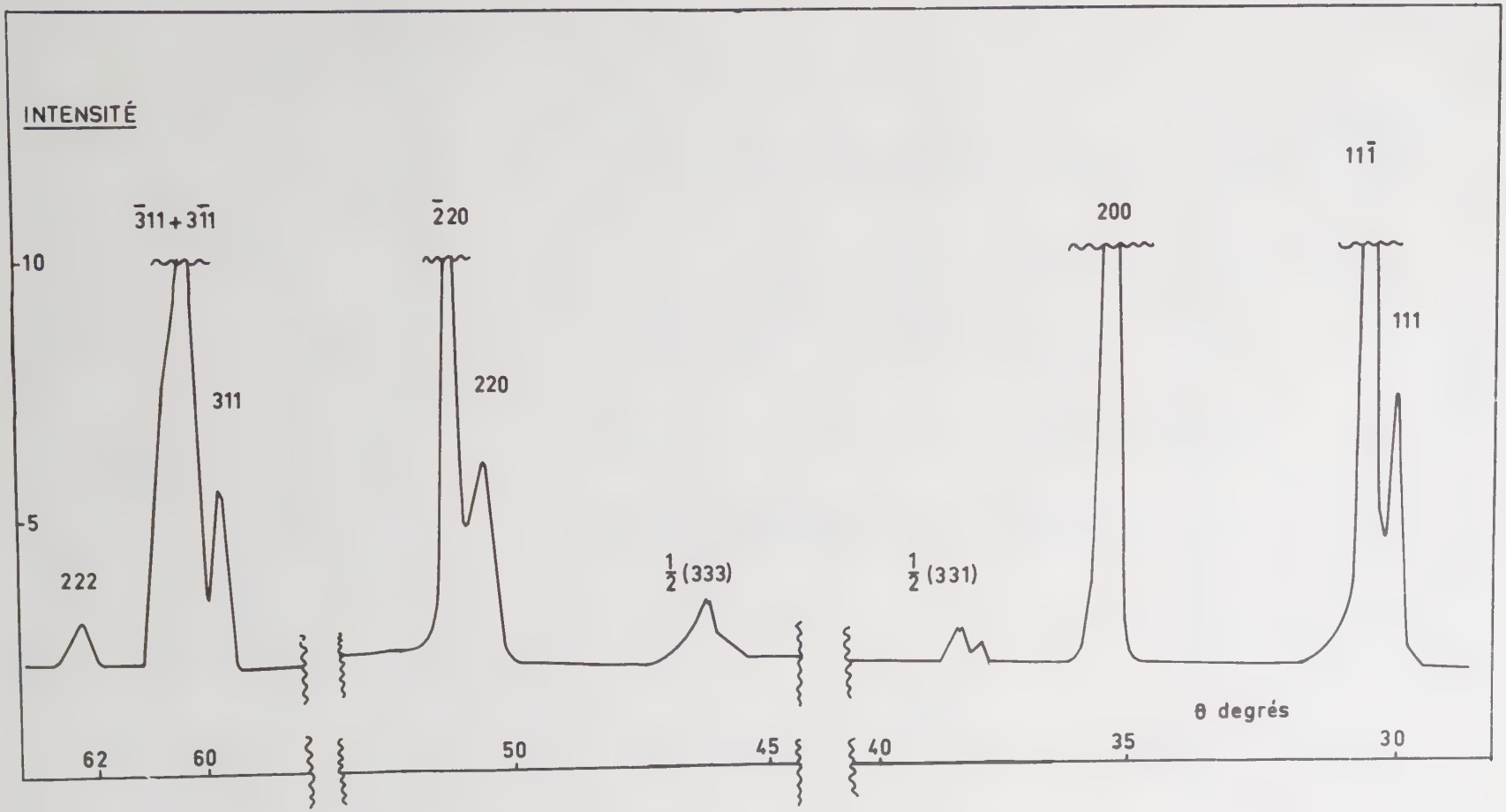


Figure 9 - aspect d'un spectre X de Ho_2C pris au goniomètre.

propose une maille rhomboédrique très voisine d'un cube, puisque $\alpha = 89°30'$, et de paramètre très voisin du double de celui de la maille cfc désordonnée. Les calculs dans cette hypothèse sont présentés dans le tableau II.

TABLEAU II

système rhomboedrique

$\alpha \sim 89°30'$
$\alpha \sim 10.146$ Å

système hexagonal

$c \sim 17.65$ Å
$a \sim 3.55$ Å
$\frac{a}{c} = 0.2011$

indices hex	indices rhom	d mesurés	d calculés
00.3 -	111	~ 5.838	
10.1 -	113		
00.6 -	222	2.99	2.951
10.2 -	$\bar{2}22$	2.95	2.921
10.4 -	400	2.559	2.546
01.5 -	(331)	2.352	2.340
009 -	(333)	1.977	1.963
107 -			
10.8 -	440	1.810	1.800
11.0 -	$\bar{4}40$	1.795	1.786
10.10 + 02.1 -	622	1.548 -	1.537
-	$\bar{6}22$	1.533 -	1.529
+ 116 + 202 -	$6\bar{2}2$	-	1.524
00.12 -	444	1.4912	1.4702
20.4 -	$\bar{4}44$	1.4646	1.4607
01.11 -	(551)	1.4346	1.4280
11.9 -	(553)	1.3263	1.3280
208 -	800	1.2681	1.2681
01.14 -	662	1.171	1.174
+ 02.10 -	$6\bar{6}2$	1.1652	1.1645
+ 00.15 -	662	1.1594	1.1588
	840	1.1379	1.1389
	$8\bar{4}0$	1.1308	1.1303

Au cours de cette première étude, nous avons suggéré que les atomes de carbone remplissaient un plan perpendiculaire à l'axe ternaire sur deux.

B - 2. Diffraction des neutrons :

La détermination de la position des atomes de carbone est un problème difficile à résoudre avec les rayons X puisque le facteur de structure du carbone est faible devant celui de l'holmium. En revanche le problème est facile par diffraction des neutrons, car les facteurs de structure du carbone et de l'holmium sont voisins dans ce cas. Aussi nous avons fait faire des expériences de diffraction de neutrons sur un carbure ordonné et nous sommes redevables des résultats suivants à l'obligeance de Messieurs MERIEL, BACCHELLA et PINOT.

1/ La description de l'ordre des atomes de carbone est valable. Il y a alternance de plans vides et de plans pleins perpendiculairement à l'axe ternaire.

Les atomes métalliques, dans les plans perpendiculaires à l'axe ternaire, sont plus rapprochés des plans vides.

2/ La maille élémentaire du composé ordonné est un rhomboèdre de paramètres :

$$\alpha = 33°04'$$
$$a \cong 6,248 \text{ Å}$$

Cette maille contient un atome de carbone aux noeuds du réseau et deux atomes métalliques sur l'axe ternaire de coordonnées

$z_1 = 0,256 \qquad z_2 = 0,744$

Ceci confirme de manière absolue que la formule de la phase ordonnée est M_2C.

3/ Le tableau III présente les résultats des mesures des intensités nucléaires et les calculs des intensités correspondant à la maille que nous avons décrite. La figure 10 montre l'allure du spectre à l'ambiante.

TABLEAU III

FACTEUR DE CONFIANCE : R = 7 %

Indices	I calculé	I observé
003	292	317
101	103	134
006 012	427	411
104	1580	1587
015	15	0.42
009 107	169	143
018 110	1558	1583
113 113	146	161
10.10 021 116 202	350	337
00.12 024 01.11 205	828	775

Pour ces calculs, les raies ont été indexées, comme c'est l'usage, dans le système hexagonal.

La maille héxagonale utilisée a les paramètres suivants :

neutrons $\begin{cases} \frac{c}{a} = 4,976 \\ c = 17,675 \text{ Å} \\ a = 3,552 \text{ Å} \end{cases}$ rayons X $\begin{cases} \frac{c}{a} = 4,972 \\ c = 17,65 \text{ Å} \\ a = 3,55 \text{ Å} \end{cases}$

remarque : Pour obtenir le meilleur accord possible entre les mesures et le calcul, il a fallu supposer qu'une petite quantité d'atomes d'azote se trouvaient dans les plans supposés vides et qu'en fait le composé étudié avait la formule $M_2C\,N_{0,08}$. Rappelons que cette contamination par l'azote est tout à fait plausible, comme nous l'avons vu plus haut.

C - COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC CEUX DE GSCHNEIDNER :

Les seules valeurs de paramètres de carbures de terres rares cfc publiées à ce jour sont celles de GSCHNEIDNER. Elles sont portées dans le tableau IV. Nous pouvons constater que ces valeurs sont nettement plus grandes que celles que nous avons observées.

Toutefois, si nous négligeons les raies de surstructure de M_2C et ne considérons que les raies intenses du spectre de rayons X, nous pouvons attribuer à ces carbures une structure pseudo cfc de paramètre a'. Les paramètres a' sont très voisins de ceux de GSCHNEIDNER.

Nous aurions pu penser que les carbures de GSCHNEIDNER étaient ordonnés. Cependant, grâce à l'obligeance de Mr K.A. GSCHNEIDNER nous avons pu comparer nos clichés et les siens et constater que cette idée était fausse.

Il ne faut donc admettre que la question des paramètres n'est pas encore claire.

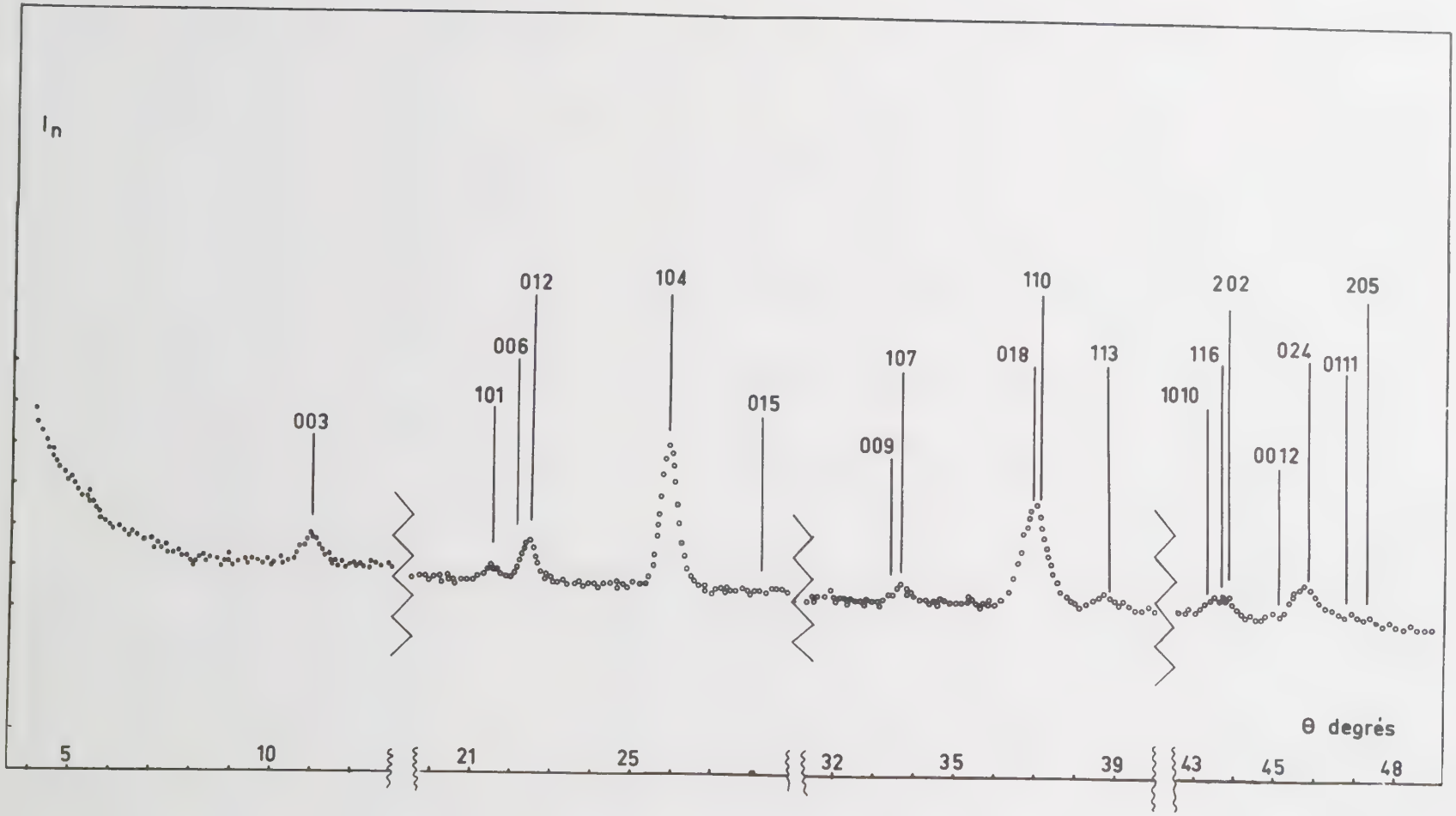


Figure 10 - Diffraction des neutrons à température ambiante.

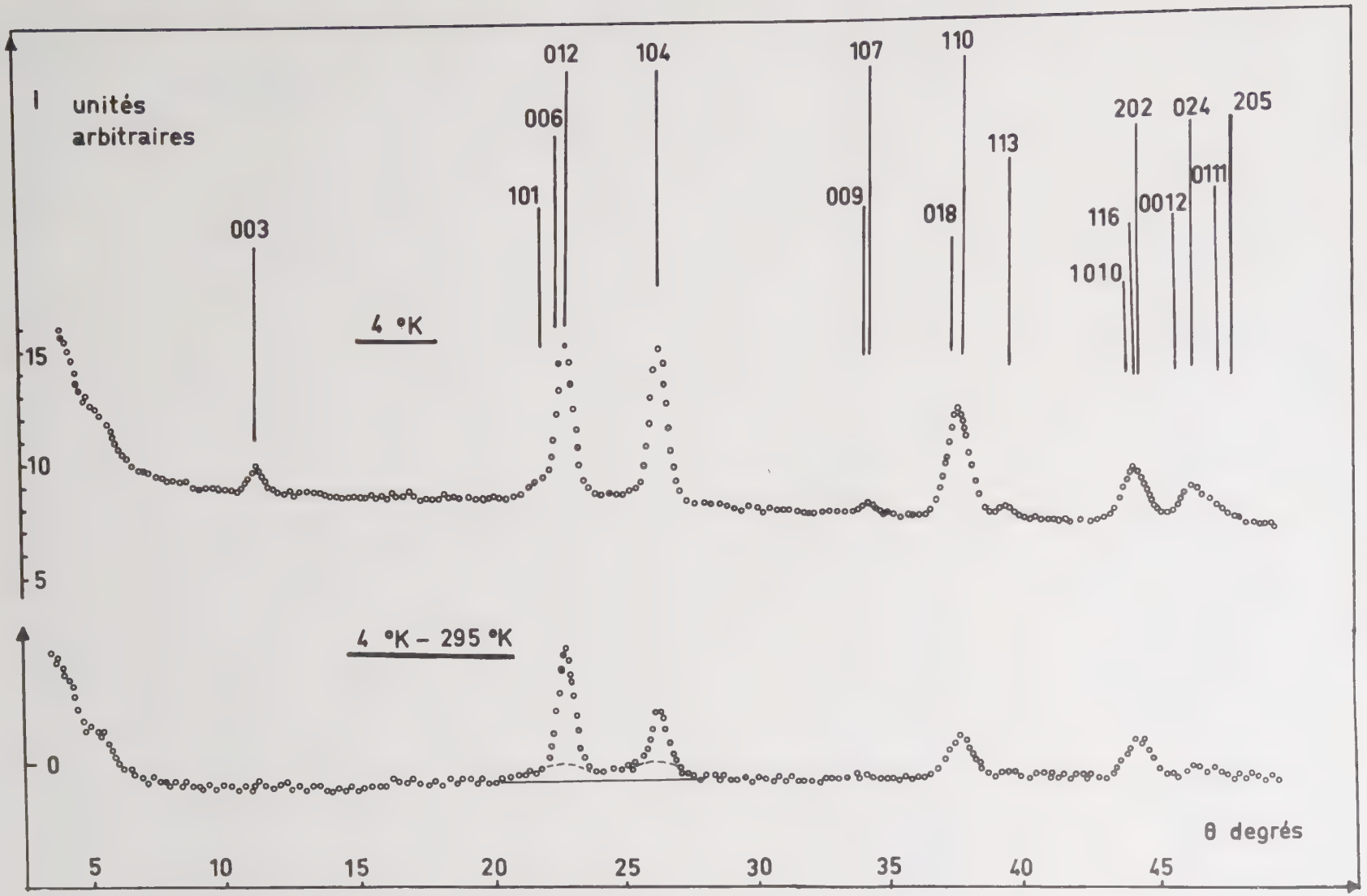


Figure 11 - Diffraction des neutrons à 4°K - Intensités magnétiques.

TABLEAU IV

	a'	paramètres de GSCHNEIDNER
Sm		5.172
Gd	5.12	5.126
Dy	5.08	5.079
Ho	5.06	5.061
Er	5.026	5.034
Yb		4.993

CHAPITRE IV

LES MESURES A BASSES TEMPÉRATURES

A - RESISTIVITE -

A - 1. Généralités.

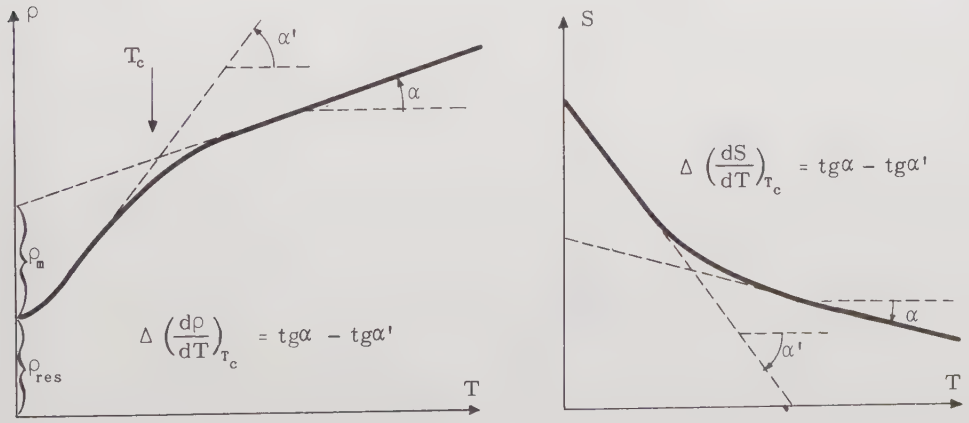
Nous savons, d'après l'article de GSCHNEIDNER [13], que le carbure de gadolinium est ferromagnétique à l'ambiante, et que le carbure de terbium est probablement antiferromagnétique. Il est vraisemblable que la plupart de nos carbures sont ordonnés magnétiquement à basses températures.

Nous avons mesuré la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique à basses températures dans le but de détecter simplement l'existence des transitions magnétiques. On sait en effet que ρ et S présentent des anomalies caractéristiques lors des transitions magnétiques [15].

Les principales grandeurs que nous tirerons de nos mesures sont les suivantes :

- les résistivités magnétiques ρ_m.
- les températures de transition T_c.
- les résistivités résiduelles ρ_{res}.
- le changement de pente de ρ au point de transition $\Delta \left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{T_c}$.
- le changement de pente de S au point de transition $\Delta \left(\frac{dS}{dT}\right)_{T_c}$.

Les figures ci-dessous illustrent les notations employées.



A - 2. Résistivités.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les figures 12 à 20. Les principales grandeurs que nous avons voulu extraire sont présentées sur le tableau V.

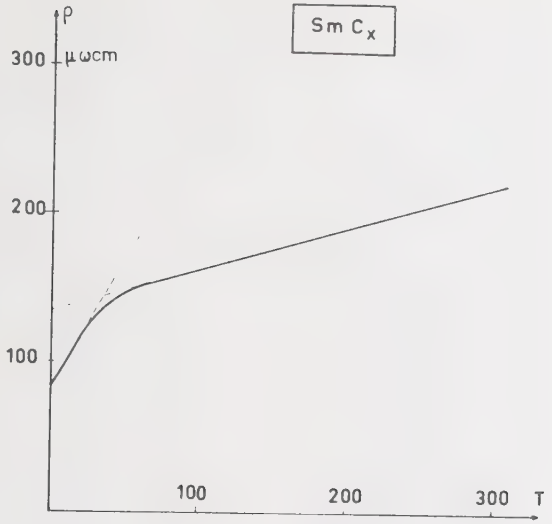


Fig. 12

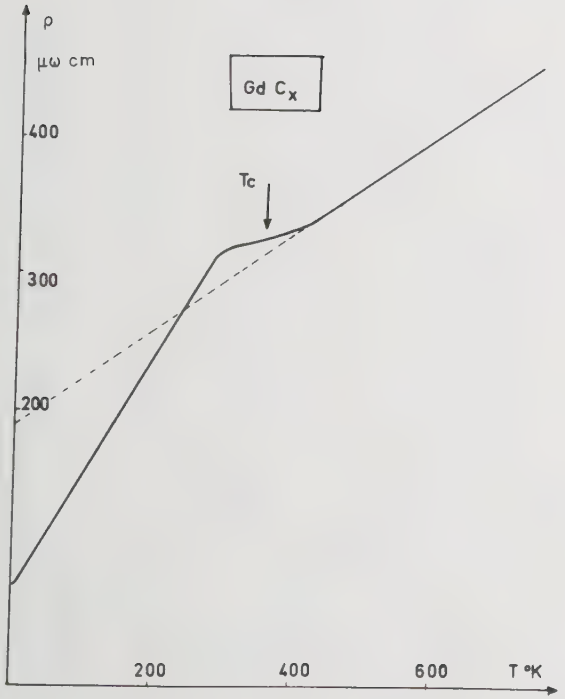


Fig. 13

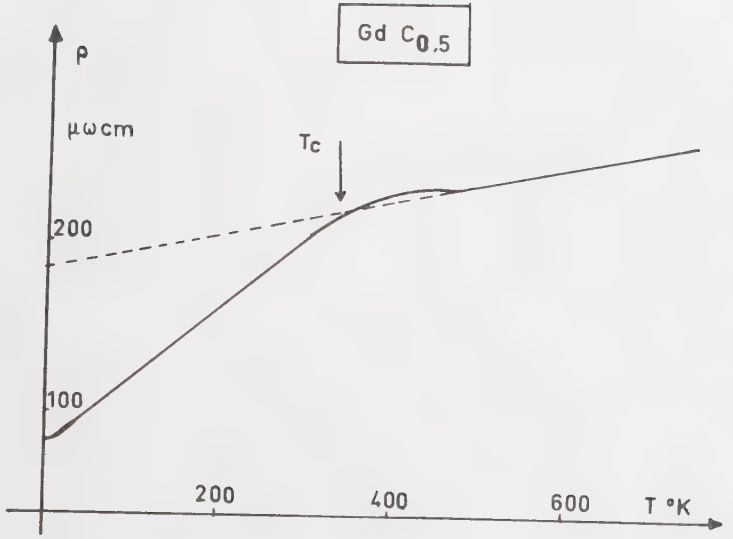


Fig. 14

Figures 12 13, 14 - résistivités des carbures de samarium et de gadolinium :

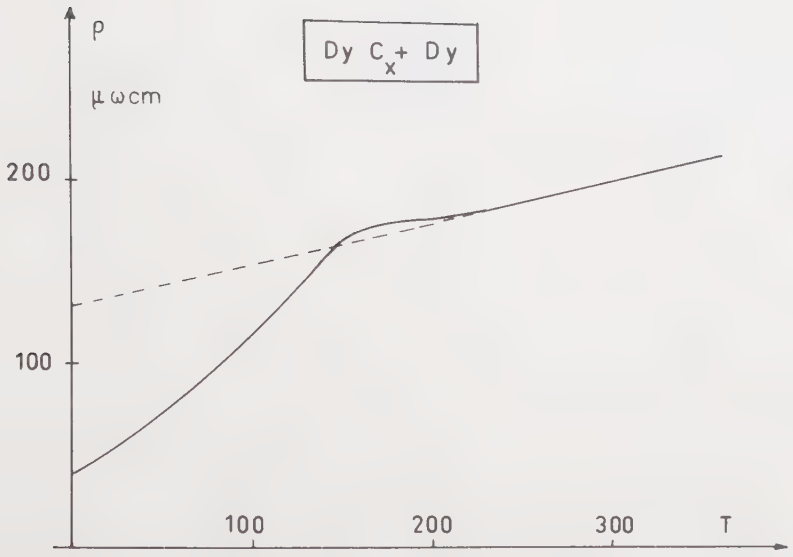


Fig. 15

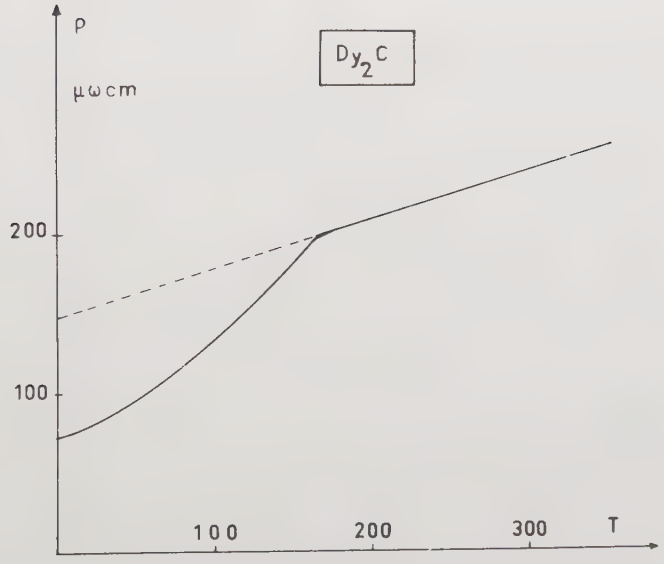


Fig. 16

Figures 15 et 16 - résistivités des carbures de dysprosium.

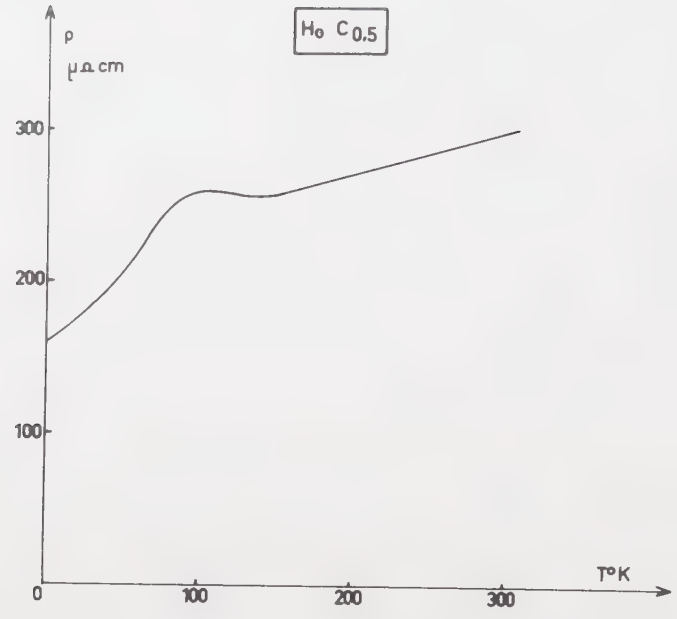


Fig. 17

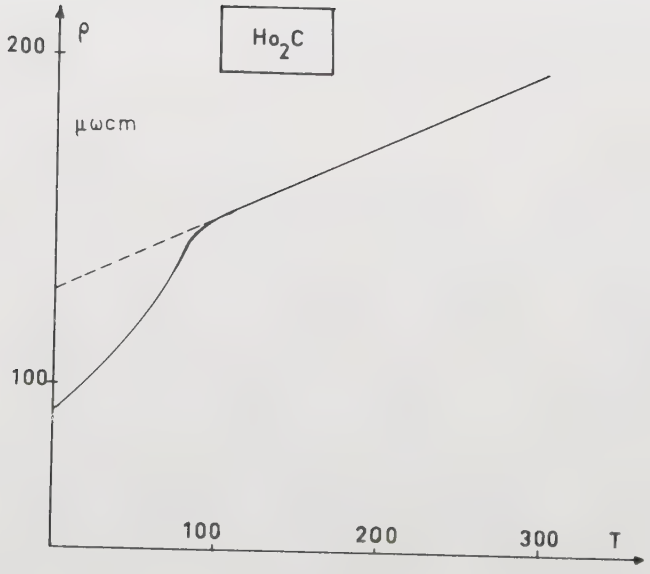


Fig. 18

Figures 17 et 18 - résistivités des carbures d'holmium.

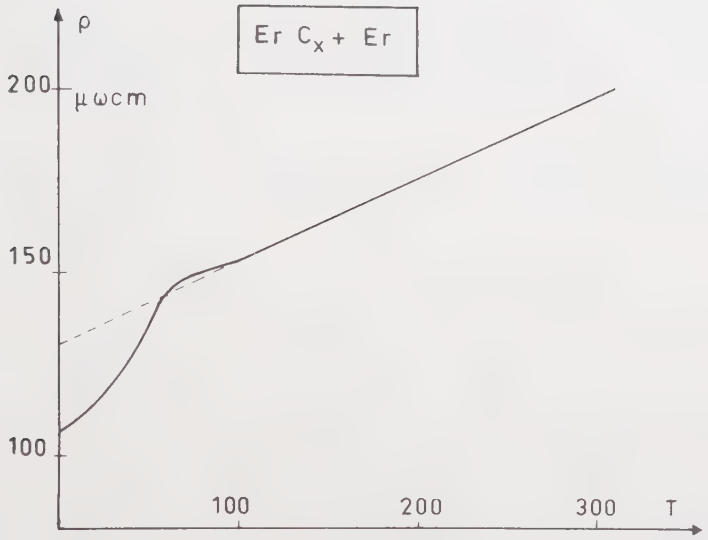


Fig. 19

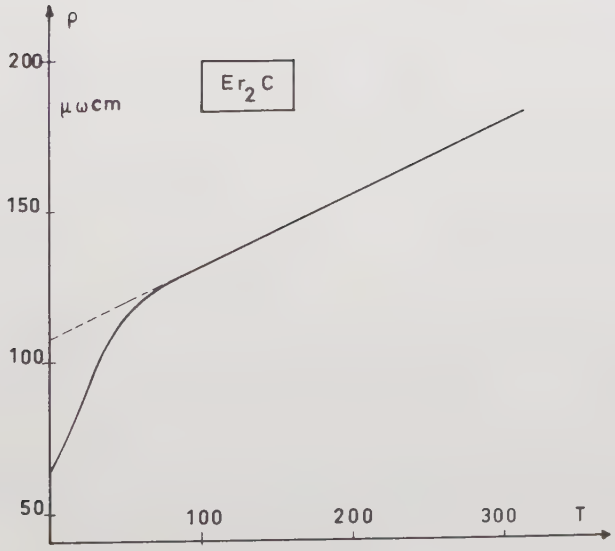


Fig. 20

Figures 19 et 20 - résistivités des carbures d'erbium.

TABLEAU V

	ρ_m	ρ_{res}	T_c	$\frac{d\rho}{dT}$ ph	$\frac{d\rho}{dT}$ métal	$\Delta \left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{T_c}$	ordre local
SmC_x + Sm_2C_3	45	85	35	$28\ 10^{-2}$		1,45	non
GdC_x + métal	105	36	400	$25\ 10^{-2}$		0,38	oui
GdC_x + métal	80	110	400	$6\ 10^{-2}$	$7,5\ 10^{-2}$	0,26	oui
$GdC_{0,5}$	110	80	400	$12\ 10^{-2}$		0,28	oui
GdC_x + métal	110	65	400	$35\ 10^{-2}$		0,55	oui
$DyC_{0,35}$	90	40	160	$23\ 10^{-2}$	$12\ 10^{-2}$	0,62	oui
Dy_2C	75	75	165	$30\ 10^{-2}$		0,66	non
$HoC_{0,5}$	55	N150	70-80	$28\ 10^{-2}$	$13\ 10^{-2}$	0,70	oui
Ho_2C	45	90	90	$22\ 10^{-2}$		0,53	non
$ErC_{0,4}$	50	80	50	$23\ 10^{-2}$	$20\ 10^{-2}$		oui
Er_2C	45	65	70	$24\ 10^{-2}$		0,86	non

A - 3. Erreurs.

- les résistivités magnétiques sont obtenues par extrapolation vers 0°K de la partie linéaire de haute température de la résistivité. Cette extrapolation entraîne quelques erreurs : Tout d'abord, les anomalies que nous avons observées autour de la température de transition rendent délicate l'identification de la région linéaire de haute température. Ensuite l'extrapolation linéaire n'est pas légitime jusqu'aux très basses températures, puisque la résistivité totale varie comme T^n aux basses températures. Aussi ρ_m n'est pas connu avec une précision très grande. L'erreur est probablement de l'ordre de 10 %.

- les températures de transition sont approximatives et obtenues en extrapolant les parties de courbes, sensiblement linéaires, de haute et basse températures.

A - 4. Premiers commentaires.

L'examen de ces résultats nous permet de tirer immédiatement les conclusions suivantes :

a) les carbures de terres rares présentent tous des anomalies caractéristiques des transitions magnétiques.

b) les résistivités résiduelles sont toujours très fortes.

B - POUVOIR THERMOELECTRIQUE -

B - 1. Résultats.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les figures suivantes : 21 à 27

Comme pour la résistivité, nous constatons que le pouvoir thermoélectrique présente des anomalies caractéristiques des transitions magnétiques.

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique à la température ambiante, la valeur du changement de pente à la température de transition $\left(\frac{\Delta S}{\Delta T_{T>T_c}} - \frac{\Delta S}{\Delta T_{T<T_c}}\right)$, et les températures de transitions sont portées dans le tableau VI.

B - 2. Premiers commentaires.

a) le pouvoir thermoélectrique est négatif et fort

b) le changement de pente est positif.

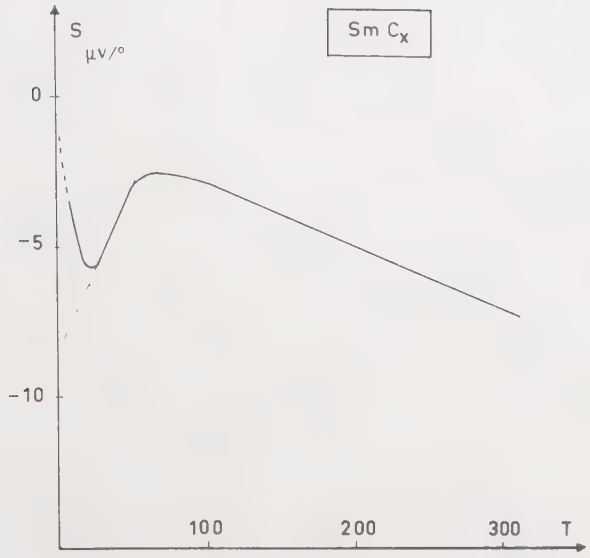


Fig. 21

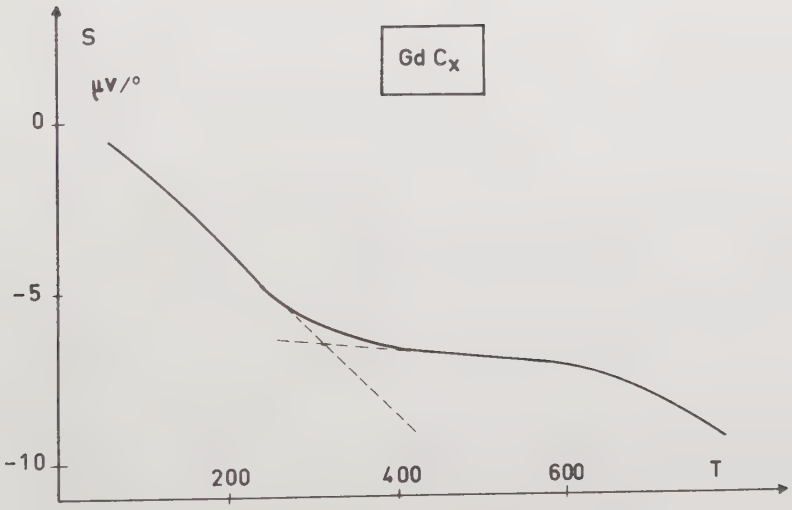


Fig. 22

Figures 21 et 22 - Pouvoir thermoélectrique de SmC et GdC.

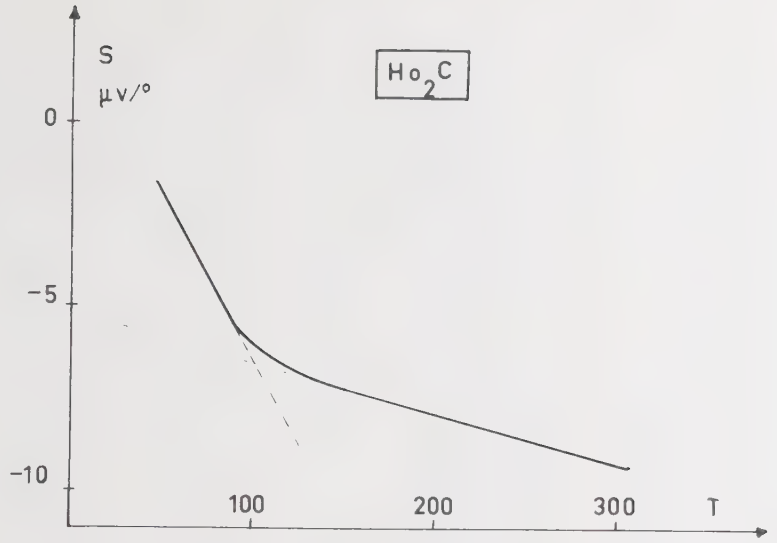


Figure 23 - Pouvoir thermoélectrique de HoC.

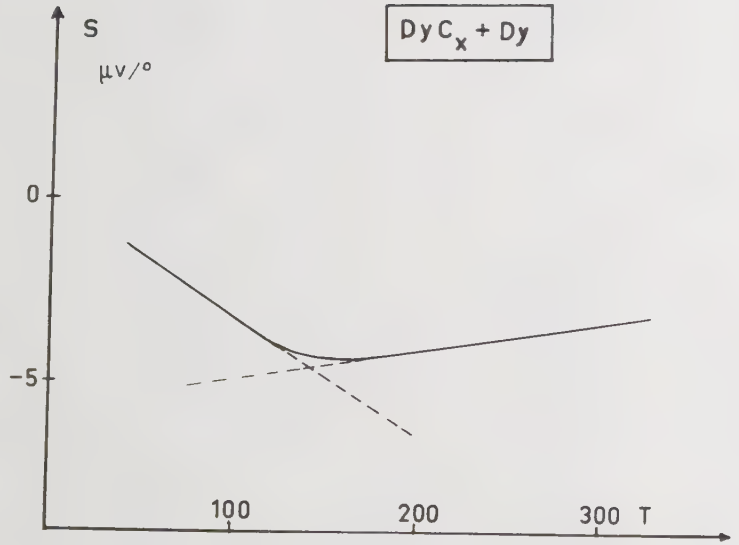


Fig. 24

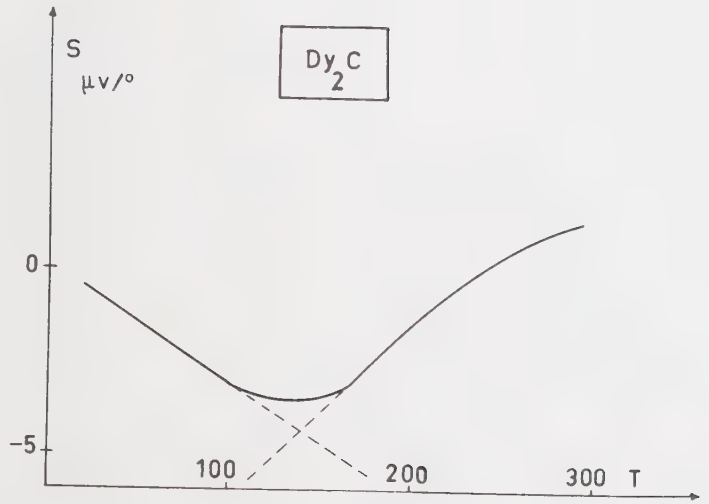


Fig. 25

Figures 24 et 25 - Pouvoir thermoélectrique de DyC.

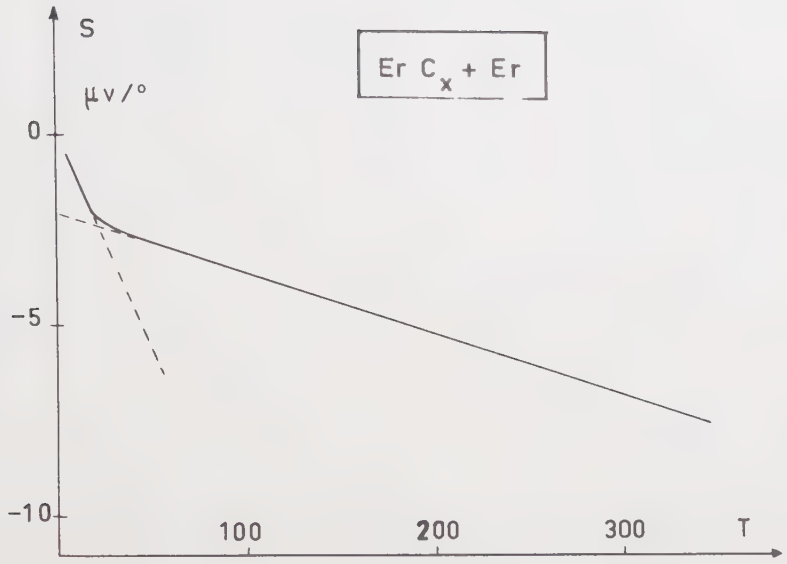


Fig. 26

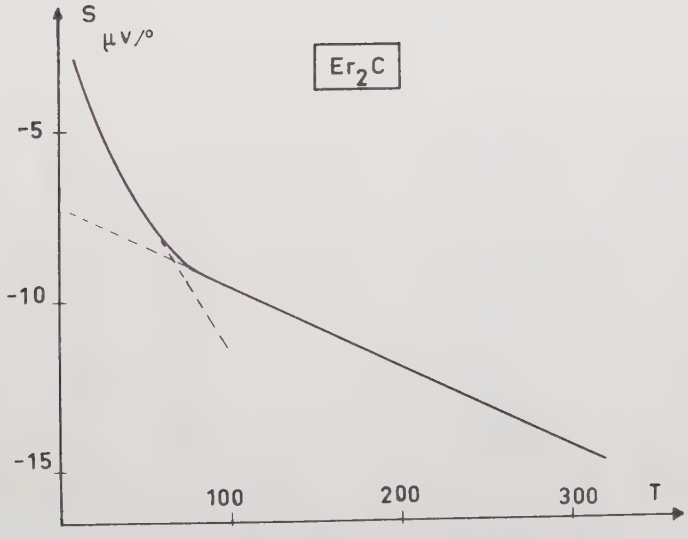


Fig. 27

Figure 26 et 27 - Pouvoir thermoélectrique de ErC.

TABLEAU VI

	S 300°K $\mu V/°K$	S métal $\mu V/°K$	$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{Tc}$ $\mu V/°K^2$	Tc
$SmC_x + Sm_2C_3$	- 7	+ 1	+ 0,04	25°K
$GdC_{0.4}$ Gd_2C	- 6 - 7	- 2	+ 0,02	330°K
$DyC_{0.4}$ Dy_2C	- 3,5 + 1,5	- 2	+ 0,05 + 0,07	135°K 140°K
Ho_2C	- 7	- 2	+ 0,07	100°K
$ErC_{0.4}$ Er_2C	- 7 - 14	- 1	+ 0,09 + 0,08	30°K 80°K

C - SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES -

C - 1. Généralités.

Les mesures que nous avons présentées au chapitre précédent nous ont montré que nous pouvions attendre des transitions ordre-désordre magnétique à basse température dans nos carbures.

Ces mesures semblent n'indiquer qu'une seule transition.

Nous avons fait des mesures de la susceptibilité magnétique pour préciser le nombre et la nature des transitions magnétiques.

Nous avons cherché à connaître avec précision les températures de transition, et plus précisément les températures paramagnétiques de CURIE-WEISS, ainsi que la nature des ions magnétiques couplés à basse température.

C - 2. Résultats.

Les résultats sont groupés dans les figures 28 à 32

Le tableau VII donne les températures de CURIE WEISS et les moments des ions terres rares.

TABLEAU VII

	θ_p °K	μ_B expérimental	μ_B théorique
$SmC_{0.6}$	- 10°K	Sm^{3+}	Sm^{3+}
GdC + métal GdC + εGd_2C_3 Gd_2C	373°K 313°K 345°K		
Dy_2C	175°K	11,3	10,6
Ho $C_{0.4}$ Ho $C_{0.5}$ Ho $C_{0.65}$ Ho_2C Ho_2C	90°K 75°K 17°K 85°K 105°K	 10 11 10,5 11,2	10,6
ErC + métal $ErC_{0.45}$ Er_2C	24°K 0 60°K	7,5 8,5 8,5	9,6
YbC + hydrure YbC + Yb_2C_3 YbC + εYb_2C_3	+ 4°K - 5°K - 4°K	1,8 3 4	4,56

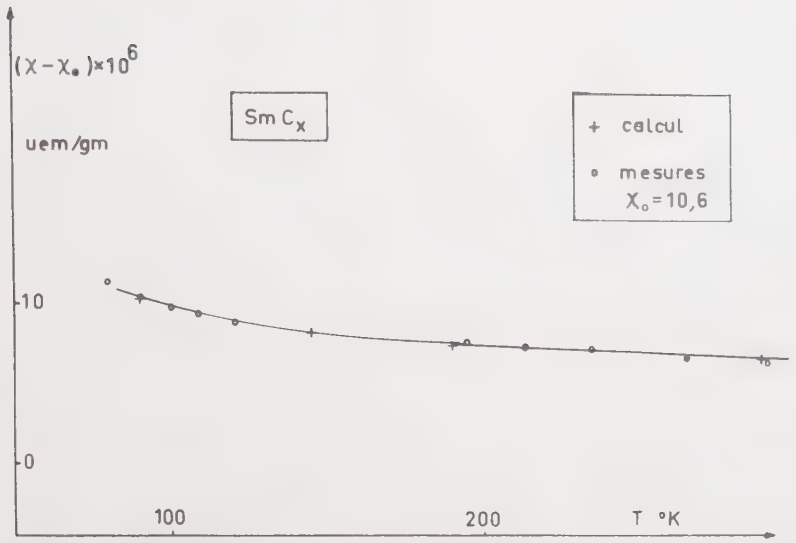


Figure 28 - Susceptibilité magnétique de SmC, DyC.

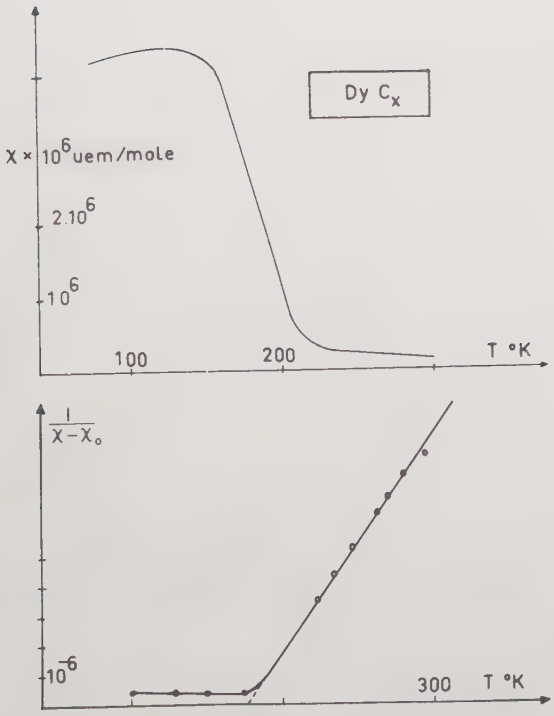


Figure 29 - Susceptibilité magnétique de DyC.

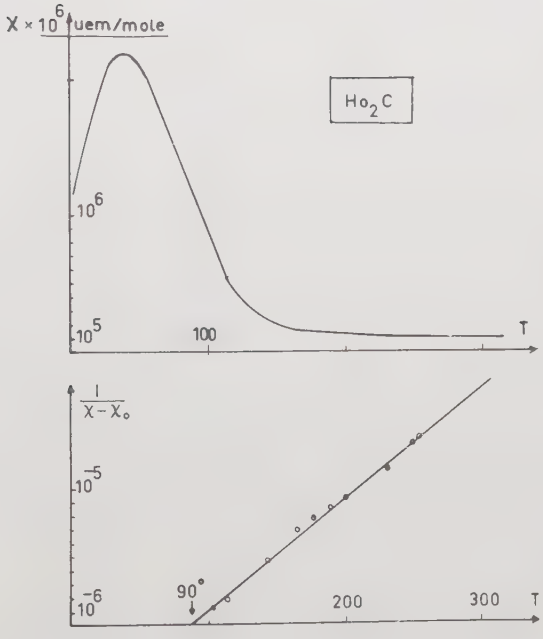


Figure 30 - Susceptibilité magnétique de HoC.

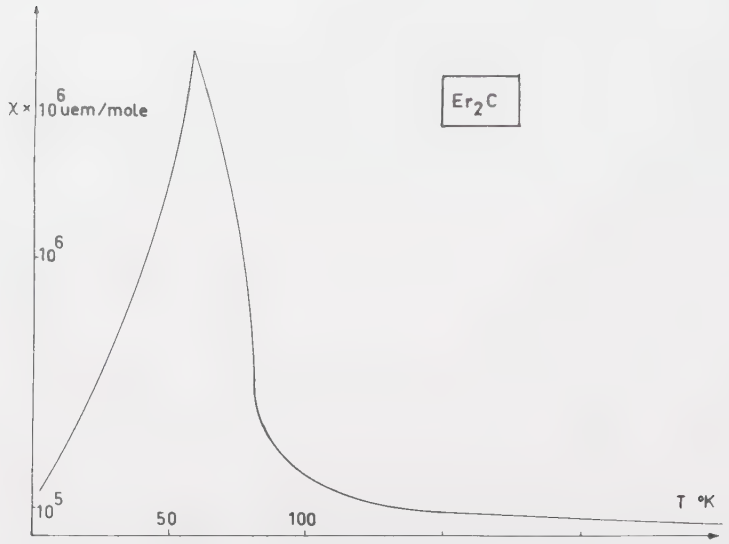


Figure 31 - Susceptibilité magnétique de ErC.

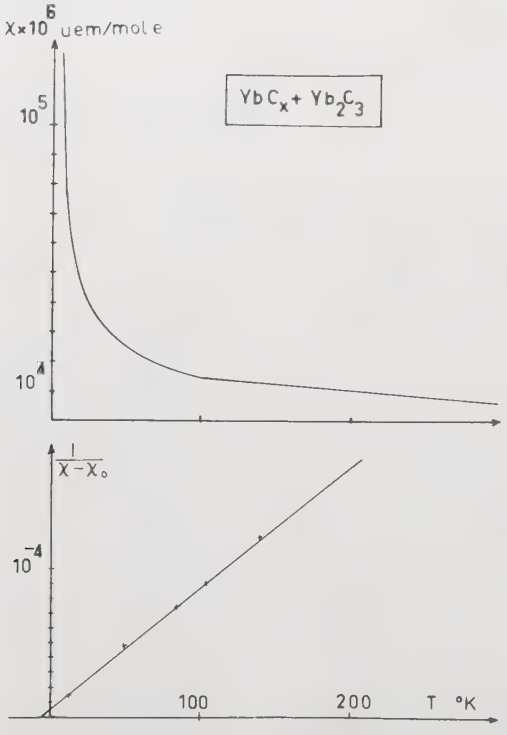


Figure 32 - Susceptibilité magnétique de YbC.

C - 3. Méthode d'analyse des résultats.

a) Pour nous, la susceptibilité magnétique dans la région paramagnétique suit une loi de la forme

$$\chi = \chi_o + \frac{C}{T - \theta_p}$$

La valeur de θ_p est obtenue avec une bonne précision en construisant la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$. L'interception de la courbe avec l'axe des températures donne θ_p. De simples calculs donnent χ_o.

Nous n'avons pas voulu exploiter les valeurs du terme constant que nous avons trouvé.

En effet, ce terme contient un terme de VAN VLECK [44] sans doute non négligeable, mais surtout il contient des contributions ferromagnétiques dues :

a) à des traces de fer provenant des broyeurs à billes d'acier.

b) à des traces de carbure de gadolinium.

b) la seule exception à cette analyse sera faite pour le carbure de samarium. Nous savons en effet que les ions samarium n'obéissent pas à la loi de CURIE-WEISS, la séparation de leurs niveaux d'énergie étant faible devant kT [44].

C - 4. Problème du maximum de $\chi(T)$.

Les courbes $\chi(T)$ pour DyC_x, HoC_x, ErC_x présentent toutes un maximum que nous pourrions interpréter comme la preuve d'une transition para-antiferromagnétique.

Toutefois la susceptibilité magnétique dépend du champ et l'interprétation des expériences de diffraction des neutrons dont nous parlerons plus loin montre que les carbures sont ferromagnétiques.

La figure 33 montre les résultats des mesures de l'aimantation en fonction du champ à diverses températures.

Dans le domaine des champs faibles que nous utilisons, nous n'observons aucune saturation. D'autre part les courbes M(H) se croisent. Des mesures dans la région des champs faibles conduisent inévitablement à l'existence d'un maximum.

Des mesures analogues faites à SACLAY en champ pulsé jusqu'à 130.000 gauss [5] mettent en évidence le même phénomène. D'autre part, la saturation n'est pas atteinte à 130.000 gauss (voir figure 34).

C - 5. Structure magnétique ; étude par diffraction des neutrons.

a) La structure magnétique a été étudiée à SACLAY par Monsieur MERIEL, Messieurs BACCHELLA et PINOT par diffraction des neutrons à basse température, sur un carbure d'holmium ordonné.

Le spectre obtenu à 4°K est présenté sur la figure 11 ainsi que le spectre purement magnétique (différence entre les intensités à 4°K et les intensités à l'ambiante).

Les raies magnétiques ont un aspect très caractéristique : elles reposent sur un socle très large, qui rend difficile la détermination exacte des intensités magnétiques.

b) Pour préciser la température de transition, la variation d'intensité des raies magnétiques avec la température a été étudiée. La figure 35 montre le résultat de l'étude de la raie 102. La température de transition pour Ho_2C est $T_c \sim 100°K$, en excellent accord avec les valeurs déduites de la résistivité et très voisine de la valeur θ_p déduite de l'étude de $\chi(T)$.

D - CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE -

Nos mesures portent sur les carbures suivants

$\left\{ \begin{matrix} HoC_{0,5} \\ Ho_2C \end{matrix} \right.$
Gd_2C
Er_2C

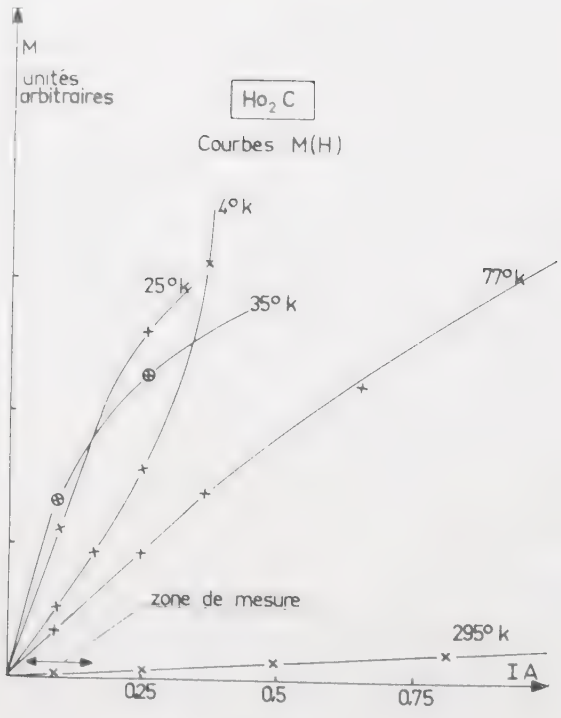


Fig. 33

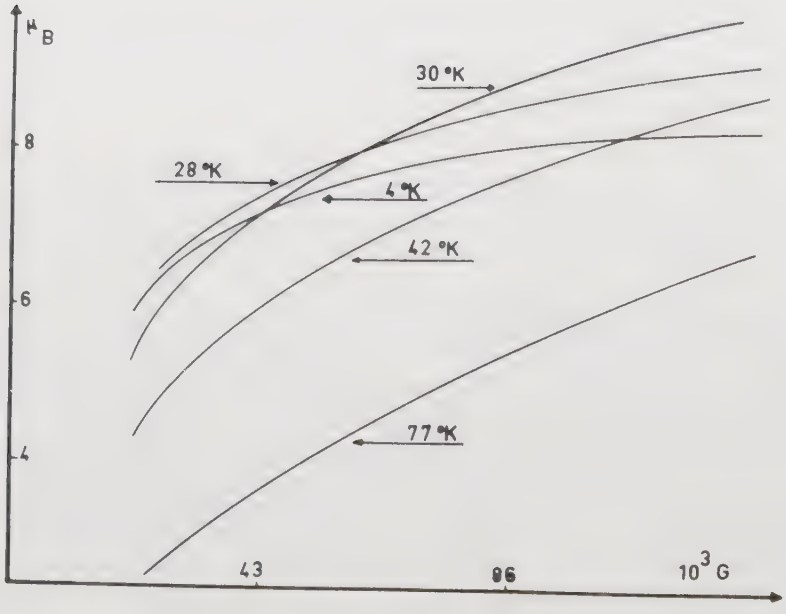


Fig. 34

Figure 33 et 34 - Variation de l'aimantation avec le champ.

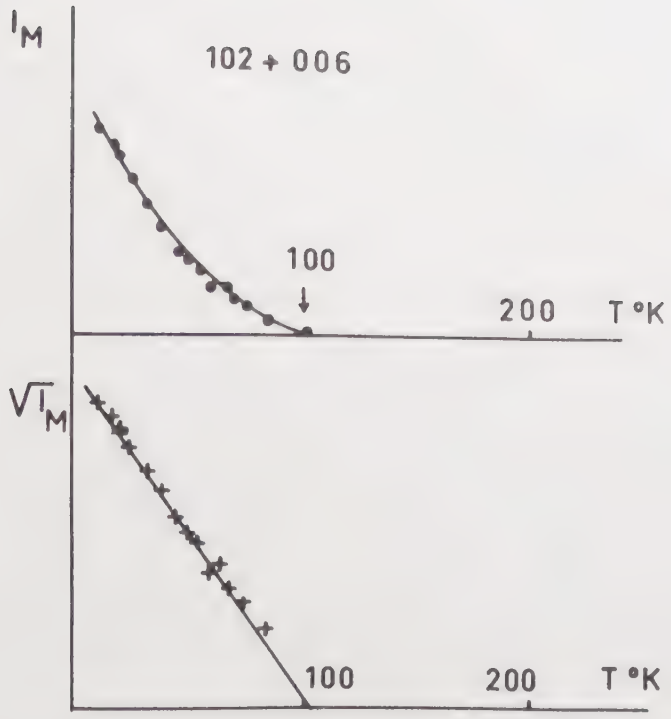


Figure 35 - Variation de l'intensité magnétique de la raie 102 avec la température.

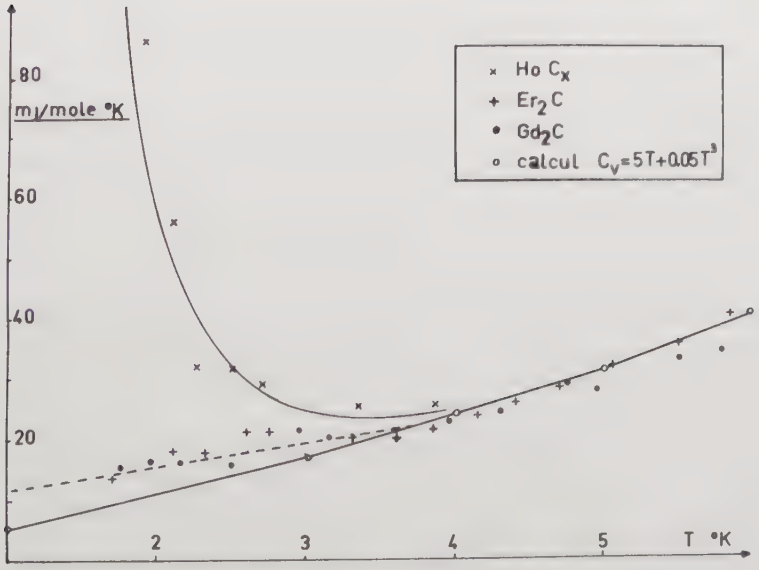


Figure 36 - Chaleur spécifique des carbures de terres rares.

Les résultats sont présentés sur la figure 36.

Nous avons analysé nos résultats en utilisant la formule

$$C = AT^{-2} + \gamma T + BT^3$$

où AT^{-2} représente la contribution hyperfine

γT la chaleur spécifique électronique

et BT^3 la contribution du réseau

Le tableau suivant donnent les valeurs de A, γ et B qui permettent le meilleur accord avec les données expérimentales.

	A	γ	B
$HoC_{0,5}$	120 mj/mole	5 à 6 mj/mole°K	
Ho_2C	1000 ± 500 mj/mole	5 à 6 mj/mole°K	0,06
Gd_2C	très faible	5 à 6 mj/mole°K	~0,05
Er_2C	très faible	5 à 6 mj/mole°K	~0,05

Erreurs et calcul de la contribution magnétique :

a) rappelons les erreurs dues à l'allure du cycle de chauffage, de l'ordre de 10 %.

b) la figure 36 montre que l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est bon dans l'ensemble sauf aux basses températures.

c) l'erreur sur B est très importante (~ 25 %) car nous manquons de mesures à des températures suffisamment élevées.

d) de la même façon A est aussi très mal connu. Pour $HoC_{0,5}$ il est toutefois nettement plus faible que pour Ho (4000 mj°K/mole).

e) un autre type d'erreur provient de l'analyse que nous avons faite, car notre formule ne tient aucun compte d'une éventuelle contribution magnétique.

D'après la théorie des ondes de spin [52] cette contribution est de la forme :

$$C_m = \frac{0.113}{4} Nk \left(\frac{kT}{2J_eS}\right)^{3/2}$$

où J_e est l'intégrale d'échange

Si l'on suppose les couplages limités aux premiers voisins, ce qui est suffisant pour une évaluation d'ordre de grandeur de Cm, nous pouvons évaluer J_e. A partir de Tc ~ 370°K, on obtient $\frac{J_e}{k}$ = 38°K pour Gd_2C.

Dans ces conditions, avec $S = \frac{7}{2}$, on a $C_m \sim 0,05\ T^{3/2}$.

La contribution magnétique peut être considérée comme négligeable.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter sont assez nombreux et divers et de nombreux paramètres entrent en jeu dans leur interprétation : nature du carbure, teneur en carbone, existence d'une transition ordre-désordre...

Nous allons essayer de montrer que tous ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante :

> les carbures de terres rares sont analogues aux métaux de terres rares. On peut des décrire comme une assemblée d'ions trivalents couplés entre eux par des électrons de conduction presque libres, la fonction de couplage étant la fonction de RUDERMAN-KITTEL. Le nombre d'électrons dans les carbures dépend de la teneur en carbone et les résultats s'expliquent correctement si l'on admet que chaque atome de carbone donne environ un électron de conduction supplémentaire à la bande de conduction du métal.

Nous suivrons le plan suivant :

- tout d'abord nous présenterons les résultats acquis par diffraction des neutrons sur la structure magnétique des carbures à basses températures

- puis nous examinerons les expériences de susceptibilité magnétique qui nous permettront de décrire des carbures comme un ensemble d'ions trivalents couplés entre eux par l'intermédiaire des électrons de conduction

- nous examinerons ensuite les variations de θ_p avec la teneur en carbone

- puis nous tirerons les conséquences de notre description pour les mesures de pouvoir thermoélectrique et de résistivité

- pour terminer, les mesures de chaleur spécifique électronique nous permettront de préciser les analogies de structure électronique entre métal et carbure.

I) STRUCTURE MAGNETIQUE DES CARBURES

A - ETUDE DE L'ETAT ORDONNE -

A - 1. Nature de l'ordre.

La première conclusion que nous pouvons tirer de nos mesures, spécialement des mesures de ρ et S, est que les carbures (de type MC_x ou M_2C) sont ordonnés magnétiquement à basses températures.

Les variations de χ en fonction du champ montrent l'existence d'un ferro ou d'un ferrimagnétisme. Les expériences de diffrection des neutrons de Messieurs MERIEL, BACCHELLA et PINOT indiquent que l'ordre est sans doute ferrimagnétique.

A - 2.

En revanche, la structure magnétique elle-même est loin d'être simple, et les résultats suivants qui feront l'objet d'une publication ultérieure [50] doivent être considérés comme provisoires :

Le spectre magnétique (voir figure 11) est très semblable à celui obtenu par CHILD, KOEHLER

et al [34] pour HoN. En particulier on peut noter la remontée caractéristique des intensités aux petits angles, et l'existence d'un large socle à la base des raies magnétiques.

Cette analogie conduit à supposer des structures magnétiques similaires pour Ho_2C et pour HoN. Cette structure serait la suivante : les moments seraient parallèles à l'axe 001 dans 7 plans successifs perpendiculaires à l'axe ternaire, puis parallèles à 100 dans 7 plans suivants puis à 010 dans les 7 plans suivants.

Il y aurait donc un moment magnétique non nul suivant l'axe ternaire.

A - 3. Moment dans l'état ordonné :

La composante du moment magnétique dans l'état ordonné parallèlement à l'axe ternaire est comprise entre 5,5 et 6,1 μ_B comme le montre le tableau VIII, ce qui correspond à un moment par atome suivant les axes 001, 100 et 010 de l'ordre de 9,5 à 10,4 μ_B tout à fait comparable au moment théorique de 10 μ_B.

TABLEAU VIII

h k. l	gJ μ_B
00.6 01.2	5.90
104	6.14
01.8 11.0	5.60
10.10 0.21 11.6 11.6 20.2	5.46
00.12 02.4 01.11 20.5	4.70

A - 4. Anisotropie magnétique :

Les structures magnétiques compliquées, du genre de celle que nous venons de décrire, s'expliquent par l'action combinée des couplages oscillants à longue portée de Rudermann-Kittel et des forces d'anisotropie magnétique.

Dans notre cas, nous pouvons prévoir que les directions des moments (001, 010, 100) pour lesquelles l'énergie d'interaction est minimum sont des directions d'aimantation facile. L'énergie nécessaire, pour amener les moments à s'aligner dans toute autre direction sera très grande.

Si nous examinons les figures 33 et 34, nous constatons en effet que la saturation de l'aimantation est difficile à atteindre. Puisque nous avons fait les mesures sur des poudres, la direction du champ appliqué est quelconque, par rapport aux axes d'aimantation facile, et, comme prévu, il est difficile d'amener tous les moments à être parallèles.

- Notons aussi l'allure inhabituelle des courbes d'aimantation

La courbe d'aimantation à 4°K croise deux fois la courbe d'aimantation à 30°K.

Comme nous l'avons vu, les croisements de ces courbes amènent l'existence de maxima dans les courbes $\chi(T)$ mesurées à champ faible. Nous pensons que l'allure de ces courbes s'explique par la variation de l'anisotropie avec la température.

- Notons enfin que l'aimantation à saturation pour T = 4°K correspond à 8 μB, alors que pour T = 30°K elle est de 10 μ_B environ. Rappelons que le moment déduit des mesures par diffraction de neutrons est de l'ordre de 10 μ_B à 4°K.

Nous pouvons interpréter ces résultats des deux façons suivantes :

TABLEAU IX

	θ_p	$\frac{\theta_p}{\theta_m}$
Gd	420	1
GdC + métal	373	0,89
GdC + εGd_2C_3	313	0,74
Ho	125	1
Ho $C_{0,4}$	90	0,72
Ho $C_{0,5}$	75	0,6
Ho $C_{0,65}$	17	0,13
Er	60	1
Er C + métal	24	0,4
Er $C_{0,45}$	~ 0	~ 0
Yb	8,5	1
YbC + hydrure	~ + 4	~ 0,4
YbC + εYb_2C_3	~ - 5	~ - 0,6

a) Le moment à 4°K est inférieur au moment à 30°K à cause du champ cristallin local qui réduit le moment total de l'ion Ho^{3+} (cette hypothèse est invoquée parfois [35] pour certains composés des terres rares).

Le moment déduit des mesures neutroniques est donc trop grand et l'erreur peut être attribuée aux difficultés rencontrées pour évaluer les intensités magnétiques.

b) Le moment à 4°K est bien 10 μB, mais l'anisotropie magnétique est assez forte à 4°K pour empêcher les moments de tous s'aligner suivant le champ appliqué. L'anisotropie pourrait être plus faible à 30°K et permettre une saturation plus forte.

Remarque : La structure magnétique proposée a été déduite des mesures faites sur Ho_2C. On peut se demander si elle est valable pour les carbures cfc $HoC_{0,5}$ désordonnés.

B - MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE -

B - 1. Valence des ions terre-rare.

a) Cas particulier du carbure de samarium.

La figure 28 montre que la susceptibilité de SmC_x ne suit pas bien la loi de CURIE-WEISS.

Ce n'est pas une surprise, car on sait que les niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} sont assez petits devant kT [44]. Dans ce cas, le niveau fondamental de l'ion ne joue plus seul dans le calcul de la susceptibilité. On doit utiliser le calcul complet fait par VAN VLECK [44].

La figure 28 montre l'accord entre les mesures et une courbe théorique calculée en supposant que les niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} sont les suivants [36] :

6 H 1/2	0
6 H 3/2	1076 cm^{-1}
6 H 5/2	2460 cm^{-1}
6 H 7/2	4151 cm^{-1}
6 H 9/2	6149 cm^{-1}
6 H 11/2	8455 cm^{-1}

Pour réaliser cet accord, il a fallu supposer un terme constant d'environ 10 uem/gr et une température $\theta_p \sim -10°/K$.

Dans ces conditions, l'accord est très bon et montre que l'ion samarium dans SmC_x est trivalent.

b) cas particulier du carbure d'ytterbium :

Le tableau VII montre que dans tous les cas, mais plus spécialement pour le carbure en présence de métal, le moment mesuré est loin de la valeur théorique correspondant à l'ion Yb^{3+}. Or, il est bien connu que l'ytterbium métallique est divalent, et qu'il est fréquent de rencontrer des composés où l'ion ytterbium est divalent.

La question se pose donc de savoir si le carbure d'ytterbium est ou non partiellement divalent.

Les carbures en présence de carbure supérieur sont probablement trivalents, l'écart entre le moment mesuré et le moment théorique pouvant être attribué à la proportion notable de carbure supérieur qui est connu pour être un composé d'ytterbium divalent [37]. En revanche le carbure en présence de métal est sans doute partiellement divalent, la proportion de métal divalent étant trop faible pour rendre compte de l'écart entre le moment mesuré et le moment théorique.

L'examen des paramètres confirme cette conclusion : les paramètres des carbures YbCx + carbure supérieur sont comparables à ceux des autres carbures, les paramètres des carbures YbCx + hydrure sont nettement trop grands (figure 6). Or l'ion Yb^{2+} a un rayon très supérieur à celui de Yb^{3+}.

c) les autres carbures :

Le tableau VII montre que dans la région paramagnétique les ions terres rares dans les carbures sont trivalents, quel que soit le type du carbure (MC_x ou M_2C) et quelle que soit la teneur en carbone.

d) conclusion.

Sauf peut être pour les carbures d'ytterbium pauvres en carbone, nous pouvons dire que les carbures de terres rares sont formés d'ions trivalents.

B - 2. Températures de transition.

Pour les corps ferromagnétiques la température de CURIE est voisine de la température θ_p que nous avons déterminée et portée dans le tableau VII. Ces températures θ_p sont raisonnablement voisines des températures de transition déterminées à partir de ρ et S.

En examinant ce tableau nous constatons :

a) que les valeurs de θ_p des carbures M_2C sont voisines et légèrement supérieures à celles des carbures $MC_{0,5}$ de teneur en carbone identique.

b) que les valeurs de θ_p décroissent quand la teneur en carbone croît. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

c) que les valeurs de θ_p pour les carbures pauvres en carbone sont voisines des valeurs de θ_p connues pour les métaux de terre-rare.

Le tableau suivant et la figure 37 illustrent ce point.

	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
θ_p carb + métal		373		90	24	+ 4 ± 2
θ_p métal hex		317	158	87	42	
θ_p métal cfc		420	230	125	60	8°5

En fait, pour faire une comparaison valable, il faut comparer les θ_p des carbures (cfc) aux θ_p qu'auraient les métaux s'ils étaient cfc.

Ce calcul est simple (le paragraphe suivant expose en détail la méthode du calcul de θ_p).

Les résultats sont portés dans la troisième ligne du tableau. Les valeurs calculées sont supérieures à celles que nous avons mesurées pour les carbures.

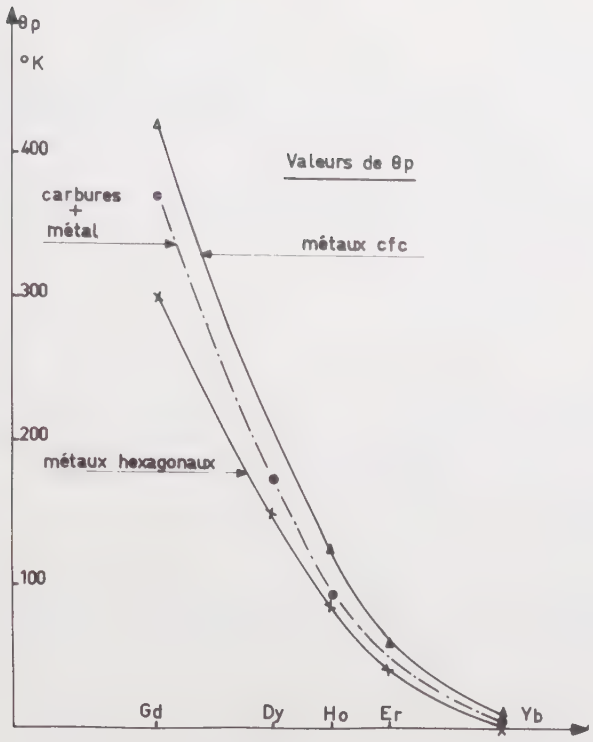


Figure 37 - Variations de la température ϑ_p.

B - 3. Conclusion.

L'analogie entre les températures de CURIE-WEISS θ_p dans les métaux et les carbures est frappante. Cette analogie est à la base de l'idée que nous allons maintenant poursuivre pour analyser nos résultats.

Nous allons appliquer aux carbures les mêmes théories qu'aux métaux. On sait que, pour ces derniers, le couplage entre les ions magnétiques est un couplage oscillant de type RUDERMAN-KITTEL par l'intermédiaire des électrons de conduction supposés presque libres [38, 39, 40].

Dans cette théorie les formules donnant θ_p et ρ_m sont :

$$k_B \theta_p = -\frac{3\pi}{4} Z^2 \frac{\Gamma^2 (g-1)^2}{V^2 E_F} J(J+1) \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$$

$$\rho_m = \frac{3\pi}{8} \frac{m^*}{\hbar e^2} \frac{\Gamma^2 (g-1)^2}{V E_F} J(J+1)$$

où

k_B = constante de BOLTZMANN

Z = nombre d'électrons de valence

Γ = constante de couplage

V = volume atomique

E_F = énergie de Fermi

m^* = masse effective des électrons

g = facteur de Landé

J = moment angulaire total

F = $(\rho \cos \rho - \sin \rho) \times \frac{1}{\rho^4}$ = fonction de RUDERMAN-KITTEL

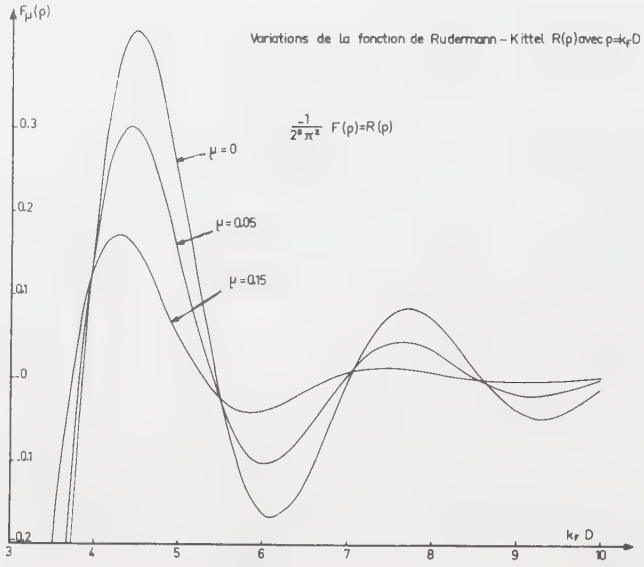


Figure 38 - Variations de la fonction de couplage.

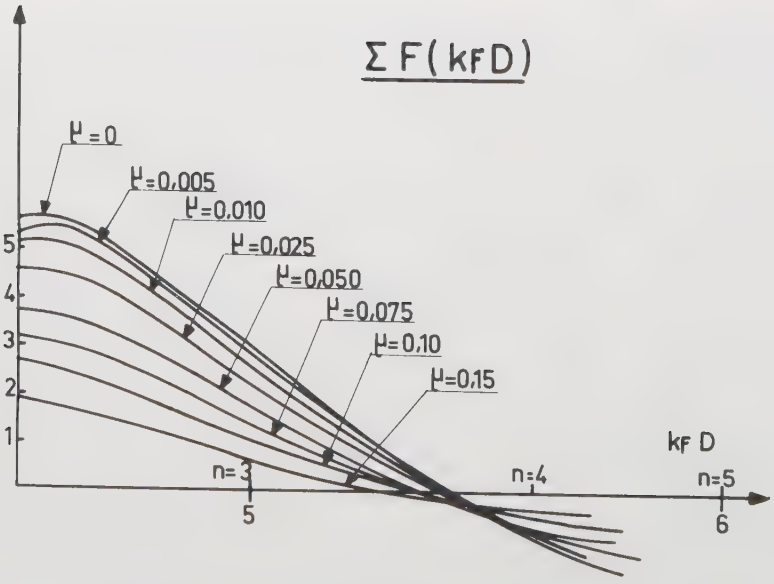


Figure 39 - Calcul de la température paramagnétique.

k_F = vecteur d'onde au niveau de Fermi

R_{on} = distance entre le site 0 et le site n

Nous admettrons que le carbone fait varier le nombre d'électrons (soit $k_F D$) de façon continue entre le métal et le carbure.

Les variations expérimentales de θ_p et ρ_m, la variation de θ_p avec la teneur en carbone doivent nous permettre de calculer les paramètres m^* et Γ, ainsi que le nombre d'électrons de conduction dans les carbures.

C - CALCULS -

C - 1. Calcul de la somme $\Sigma F(2k_F R_{on})$.

Les formules donnant θ_p et ρ_m font intervenir plusieurs paramètres, Z (nombre d'électrons), Γ (constante de couplage), E_F (Energie de Fermi), m^* (masse effective) et V (volume atomique) ainsi qu'une somme sur tous les sites du réseau de la fonction de couplage $F(2k_F R_{on})$.

Nous savons, après nos études cristallographiques, que V ne varie pas entre le carbure et le métal. L'analogie entre les valeurs de θ_p observées pour les carbures et les métaux nous incite à supposer que tous les autres paramètres sont voisins de ceux connus pour les métaux.

La variation de θ_p avec le carbone nous permet d'aller plus loin : dans notre hypothèse le rôle du carbone est d'ajouter des électrons à la bande de conduction du métal. Nous supposerons que la variation du nombre d'électrons se reflète principalement dans les valeurs de la somme $\sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{on})$.

Expérimentalement, quel que soit le carbure, nous trouvons que l'augmentation de la teneur en carbone se traduit par une diminution de θ_p. Le calcul de ΣF dans le système cfc montre que cette diminution correspond à une augmentation du nombre d'électrons (figure 39).

Les variations expérimentales posent toutefois un problème :

Dans notre hypothèse, tous nos carbures sont semblables et nous n'attendons qu'une seule courbe donnant la variation de $\frac{\theta_p \text{ carbure}}{\theta_p \text{ métal}}$ avec la teneur en carbone. Nous avons constaté, au contraire, une courbe pour chaque carbure (figure 40). Bien plus, il semble y avoir une variation de θ_p systématiquement différente pour chaque carbure : la température θ_p de GdC décroît moins vite que celle de HoC, qui elle même décroît moins vite que celle de YbC.

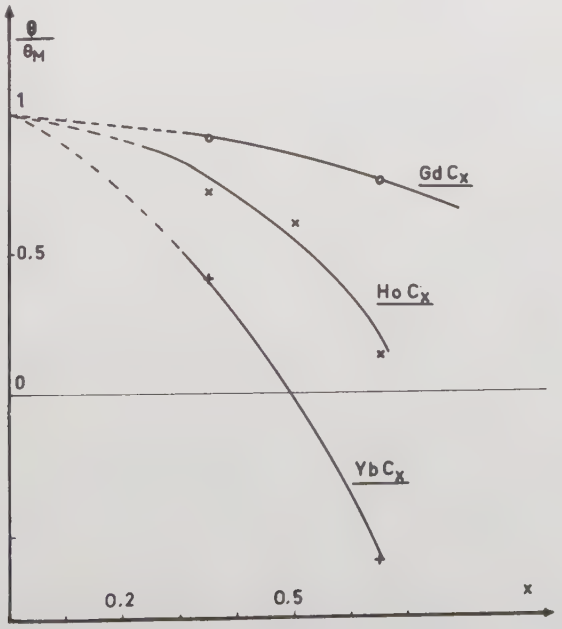


Figure 40 - Variations de θ_p avec la teneur en carbone.

Nous avons essayé d'attribuer cette variation systématique dans la série des carbures à des effets de libre parcours moyen sur la fonction de couplage $F(\rho)$ et la somme ΣF.

En effet, les libres parcours moyens λ des électrons à la température de transition ne sont pas les mêmes dans tous nos carbures. La résistivité $\rho(T_c)$ qui est inversement proportionnelle à λ est plus forte pour les carbures de gadolinium que pour les carbures d'holmium par exemple. Cette différence est essentiellement due à la variation systématique de ρ_m avec $(g-1)^2 J(J+1)$, c'est-à-dire à la décroissance de ρ_m quand le numéro atomique de la terre rare croît à partir du gadolinium.

D'autre part, on sait que la fonction de couplage est sensiblement modifiée quand on tient compte de λ. Nous avons fait le calcul de F et de ΣF selon la méthode de la GENNES [51], en incluant les effets de libre parcours moyen(*).

Les résultats présentés sur la figure 38 montrent l'atténuation et le déphasage de la fonction de couplage en fonction du paramètre $\mu = (2\lambda K_F)^{-1}$.

Les courbes de la figure 39 montrent la variation de ΣF en fonction de μ. Ces courbes font apparaître une contradiction entre le calcul et les mesures.

Au contraire de l'expérience, c'est pour un libre parcours moyen petit (μ grand) que la décroissance de θ_p est la plus rapide.

Ce désaccord est fort gênant, mais à notre avis mérité d'être mieux étudié. Il est peut être dû à des faiblesses fondamentales des théories. Il pourrait aussi être dû à des erreurs sur la teneur réelle en carbone et en impuretés interstitielles (azote, oxygène) de nos carbures.

Dans l'état actuel des choses, le mieux que nous puissions faire est d'utiliser les données expérimentales du carbure que nous connaissons le mieux (HoC_x) et de lui appliquer les théories sans tenir compte des effets de libre parcours moyen, comme pour les métaux eux-mêmes.

C - 2. Evaluation de $k_F D$ dans les carbures.

La valeur de la concentration en carbone pour laquelle $\theta_p = 0$ correspond évidemment à un zéro de la fonction ΣF.

Pour les carbures d'holmium, nous avons

$$\theta_p = 0 \qquad \text{pour} \qquad x \sim 0,70$$

d'autre part

$$\Sigma F = 0 \qquad \text{pour} \qquad k_F D \sim 5.42$$

$$\text{soit} \qquad n \sim 3.70$$

Dans le cadre de notre hypothèse, nous pouvons donc dire que chaque atome de carbone donne un électron à la bande de conduction du métal.

C - 3. Calcul de n, m^* et Γ

Ceci étant, nous allons pouvoir évaluer m^* et Γ pour la teneur $Ho\,C_{0,5}$, par exemple, qui correspond au milieu de l'intervalle d'existence des carbures.

$Ho\,C_{0,5}$ correspond à $n = 3,5$

soit $k_F D \sim 5.31$

Pour cette valeur, $\Sigma F = 2,2.10^{-3}$, et, avec $\rho_m \sim 50\,\mu\Omega$ cm et $\theta_p \sim 75°K$, on obtient :

$$\begin{cases} m^* = 2,3 \\ \Gamma = 9.6 \text{ ev } \mathring{A}^3 \end{cases}$$

(*) Ce calcul a été fait au service de calcul électronique de FONTENAY-aux-ROSES par Messieurs ROCHE et SOULE que nous remercions pour ce travail difficile.

Ces valeurs sont un peu différentes de celles que l'on obtient par la même méthode pour Ho [48] :

$$\begin{cases} m^* = 3 \\ \Gamma \sim 6 \text{ ev } \mathring{A}^3 . \end{cases}$$

Avec ces valeurs de m^* et Γ nous rendons bien compte des variations de θ_p avec le carbone dans le carbure d'holmium. Les résultats sont présentés sur la figure 41. (la courbe en pointillés correspond à la variation continue de n du métal au carbone, sans variation de m^* et Γ).

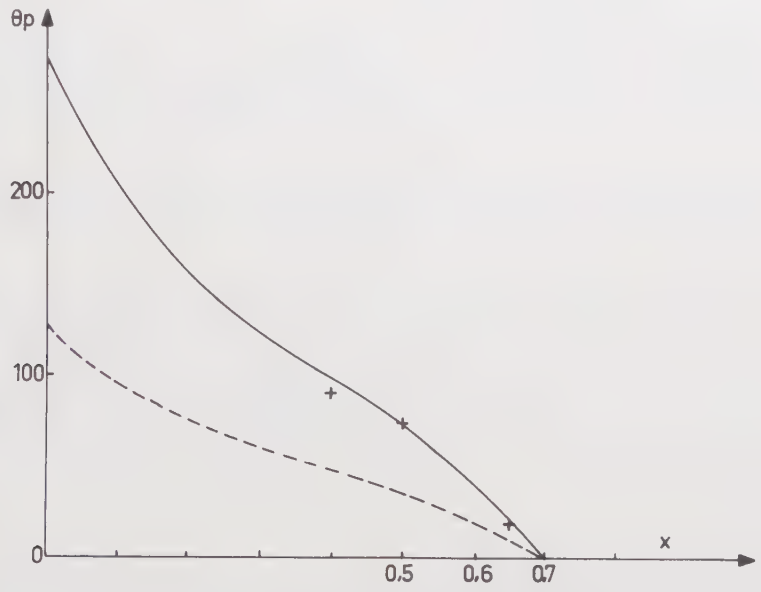


Figure 41 - Calcul de la variation de θ_p pour HoC_x.

C - 4.

L'erreur sur les valeurs calculées de m^* et Γ pour Ho $C_{0,5}$ sont sans doute assez grandes, car elles dépendent beaucoup des valeurs expérimentales de ρ_m et θ_p, ainsi que de la valeur de $k_F D$ choisie, c'est à dire du nombre d'électrons cédés par le carbone.

Une estimation des paramètres m^* et Γ pour les carbures autres que HoC, faite à partir des valeurs de $k_F D$ déduites des variations de θ_p pour HoC_x n'a sans doute qu'une portée très limitée, d'autant plus que le problème des variations de θ_p avec le carbone n'est pas bien résolu. Le résultat des calculs pour GdC, DyC et HoC est le suivant :

	ρ_m	θ_p	m^*	Γ eV $\mathring{A}^3$		m^*	Γ ev $\mathring{A}^3$
$GdC_{0,5}$	110	340	1,15	15	Gd	2.6	6.2
$DyC_{0,5}$	90	175	1.80	13	Dy	2.9	6
$HoC_{0,5}$	50	75	2.3	9.6	Ho	2.9	5.8

Remarque : Le calcul n'est pas possible pour les carbures d'erbium et d'ytterbium où $\theta_p < 0$. On touche ici la nécessité de résoudre le problème des variations de θ_p avec le carbone. La teneur en carbone est-elle fausse... a-t-on négligé des facteurs théoriques importants... ?

Le calcul met toutefois en évidence quelques tendances générales :

- la masse effective des électrons du carbure est plus faible que celle des électrons du métal.
- la constante de couplage est plus élevée

- comme pour les métaux, un choix unique pour m^* et Γ ne rend pas bien compte des valeurs expérimentales de ρ_m et θ_ρ.

La variation de la masse effective entre les électrons du carbure et ceux du métal est intéressante : elle montre que l'idée du remplissage pur et simple d'une bande parabolique d'électrons presque libres est un peu trop simplifiée. Il faut admettre des modifications faibles de la bande du carbure par rapport à celle du métal. Cette conclusion est tout à fait en accord avec les théories les plus récentes sur la structure électronique des carbures (COSTA, ERN) que nous rappellerons très brièvement plus loin.

C - 5.

En résumé nous pouvons admettre que

- chaque atome de carbone cède un électron à la bande de conduction du métal.

- les couplages de RUDERMAN-KITTEL expliquent nos résultats expérimentaux dans leurs grandes lignes.

II - RESISTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE

L'examen des figures 12 à 20 montre que toutes les courbes présentent une anomalie à une température T_c ; la résistivité est sensiblement proportionnelle à T au dessus de T_c ; elle décroît très vite pour $T < T_c$. Ce changement de pente est caractéristique des transitions ordre-désordre magnétique.

Nous avons analysé ces courbes de façon classique en extrayant des courbes la résistivité magnétique dont nous avons déjà parlé, la résistivité résiduelle et la résistivité due aux phonons (voir Tableau V).

A - RESISTIVITE RESIDUELLE -

Nous avons vu qu'elle était très forte ; on peut attribuer les fortes valeurs de ρ_{res} à l'existence d'une teneur élevée en lacunes de carbone (40 à 70 %) ainsi qu'aux défauts amenés par le frittage (porosités, impuretés etc).

On s'attendrait à voir varier la résistivité résiduelle de façon systématique avec la teneur en carbone, mais nos mesures ne permettent de tirer aucune conclusion à ce sujet.

De même, l'existence d'une phase ordonnée (M_2C) devrait se traduire dans les valeurs de ρ_{res} (ainsi que dans les valeurs de la résistivité à l'ambiante, puisque la transition ordre-désordre a lieu à haute température). Nous n'avons pas constaté de variations sensibles dues à l'existence d'une structure ordonnée.

B - RESISTIVITE MAGNETIQUE -

Constatons que nous ne pouvons dire si ρ_m varie avec la teneur en carbone étant donnée l'imprécision des mesures. En première approximation, la résistivité magnétique ρ_m varie peu entre les teneurs extrêmes en carbone et semble systématiquement plus forte que celle des métaux.

En prenant pour valeurs moyennes dans la série des carbures $m^* = 1.8$ et $\Gamma = 12$ eV $\mathring{A}^3$, et sans oublier les réserves que nous avons faites sur les calculs de m^* et Γ dans le chapitre C-4 nous avons calculé les valeurs de ρ_m. Les résultats sont comparés aux mesures dans le tableau ci-dessous :

	SmC	GdC	DyC	HoC	ErC
mesures	45	110	75	50	45
calcul	47	165	71	47	27
métal	30	106	58	32	24

L'accord est satisfaisant, sauf pour GdC.

C - TEMPERATURES DE TRANSITION, ORDRE LOCAL -

L'examen des courbes montre que le changement de pente est parfois très net et permet de bonnes déterminations de T_c. En revanche, dans certains cas (série des GdC par exemple) nous pouvons constater l'existence d'un léger maximum autour de la température Tc qui devient plus difficile à déterminer.

Deux hypothèses peuvent être avancées :

a) existence de plans de discontinuité supplémentaires dans l'espace réciproque.

L'existence de maxima autour du point de transition est un phénomène connu dans les métaux de terres rares eux-mêmes.

On l'explique ainsi : la symétrie des spins est assez compliquée (hélices), et elle amène des périodicités supplémentaires dans l'espace réciproque. Les plans de discontinuité ainsi introduits peuvent perturber la surface de Fermi et amener des discontinuités d'énergie, dont l'effet, calculé par ELLIOT et WEDGWOOD [42], rend bien compte des résistivités observées.

Nous savons que l'ordre des spins dans nos carbures n'est pas simple ; il n'est pas exclu que la périodicité des spins ne soit pas commensurable avec celle du réseau et que des effets analogues à ceux observés dans les métaux puissent être observés.

b) ordre local :

On sait aussi que l'existence d'ordre à courte distance au voisinage des points de transition ordre-désordre peut amener des maxima de résistivité [40].

Pour trancher entre les deux hypothèses, il faut examiner soigneusement les positions respectives des maxima et des points de transition :

Dans la première hypothèse, le maxima a lieu à des températures inférieures à la température de transition.

Dans la deuxième hypothèse, le maximum a lieu à des températures égales ou supérieures à la température de transition.

Nos mesures permettent de choisir plutôt la deuxième hypothèse :

- en effet, dans les expériences de diffraction des neutrons l'examen de la variation d'intensité d'une raie magnétique avec la température a donné pour Ho_2C une température $T_c \sim 95°C$ très voisine de la température déduite des mesures de résistivité et légèrement supérieure à la valeur θ_p déduite des mesures de susceptibilité (figure 35).

- de plus, la détermination simple de T_c pour les carbures de gadolinium (par observation de la disparition de l'attraction mutuelle de GdC et d'un aimant permanent) a donné des températures T_c voisines des températures des maxima (voir figure 13 et 14).

Nous admettrons donc que le phénomène de maximum de ρ autour de T_c (observé d'ailleurs surtout pour les carbures désordonnés) est dû à l'existence d'ordre local, et nous allons pouvoir analyser ce phénomène en utilisant les théories établies à ce sujet [14, 40].

III - CALCULS DANS L'HYPOTHESE D'UN ORDRE LOCAL

A - RAPPELS DE THEORIE -

La résistivité magnétique ρ_m est nulle à 0°K. Elle croit quand la température augmente, passe par la valeur $\rho_m(T_c)$ à la température de transition T_c pour atteindre une valeur constante ρ_{om} pour des températures nettement supérieures à T_c.

- la valeur $\frac{\rho_m(T_c)}{\rho_{om}}$ est liée au nombre d'électrons de conduction ; il est établi que l'on a, pour un corps ferromagnétique cubique à faces centrées :

$$\frac{\rho_m(T_c)}{\rho_{om}} = 1 + \frac{4}{3} f(k_F D)$$

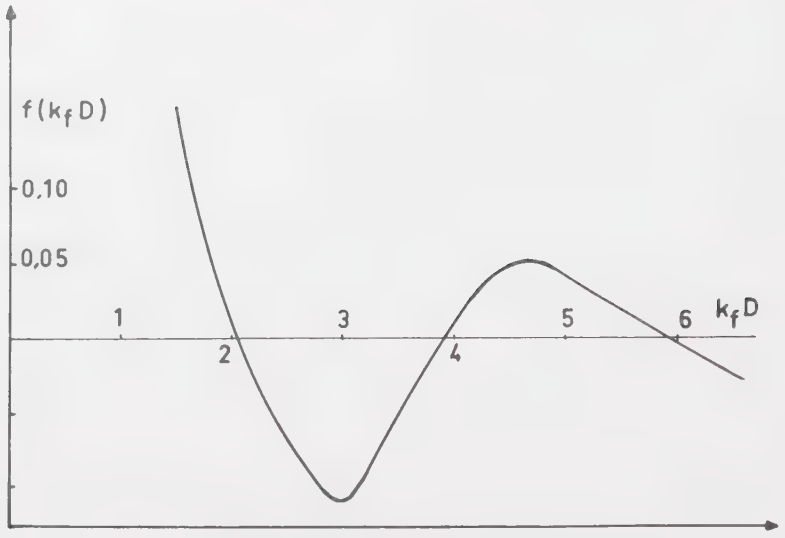


Figure 42 - Fonction $f(k_F D)$.

La fonction de correlation $f(k_F D)$ est représentée sur la figure 42. Cette figure montre clairement que pour certaines valeurs de $k_F D$, on peut avoir

$$\frac{\rho_m (T_c)}{\rho_{om}} > 1$$

La résistivité magnétique passe alors par un maximum.

- Le changement de pente du pouvoir thermoélectrique à la température T_c est lié au nombre d'électrons de conduction ; il est établi que :

$$\left(\frac{dS}{dT}_{T > T_c} - \frac{dS}{dT}_{T < T_c}\right) = -\frac{19}{8}\frac{\pi^2 k^2}{|e|}\frac{k_F D}{E_F}\frac{df(k_F D)}{d\, k_F D}$$

- les changements de pente du pouvoir thermoélectrique et les changements de pente de résistivité sont liés ; il est établi que :

$$\Delta \left(\frac{dS}{dT}\right)_{T=T_c} = -\frac{\pi^2 k^2}{6|e|} T_c \frac{k_F D}{E_F} \frac{df(k_F D)}{f(k_F D)\, d(k_F D)} \frac{\Delta(d\rho/dT)}{\rho_{om}}$$

Nous rappelerons que nous avons calculé une valeur

$$k_F D \simeq 5,30 \quad \text{pour} \quad HoC_{0,5}$$

B - CALCULS ET COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES -

a) pour $k_F D \sim 5,30$ nous pouvons calculer que

$$\frac{\rho_m (T_c)}{\rho_{om}} \sim 1,04$$

expérimentalement, les anomalies sont toujours faibles, et l'on a

$$\frac{\rho_m (T_c)}{\rho_{om}} \sim 1,06$$

b) pour $k_F D \sim 5,30$ nous avons $\frac{df(k_F D)}{d(k_F D)} < 0$. Le changement de pente du pouvoir thermoélectrique doit donc être positif, ce qui est conforme aux mesures.

c) le calcul de $\Delta \left(\frac{dS}{dT}\right)$ est possible :

la valeur de $k_F D$ est voisine de 5, 30, E_F est voisin de 1, 5 ev (valeur calculée pour le métal).

Dans ces conditions, nous trouvons $\Delta \left(\frac{dS}{dT}\right) \sim + 0,05\ 10^{-8}$ volt/deg². Expérimentalement nous avons trouvé des valeurs de Δ de l'ordre de

$$\begin{cases} \Delta \sim + 0,02\ 10^{-8} \text{ volt/deg}^2 \text{ pour GdC} \\ \Delta \sim + 0,05\ 10^{-8} \text{ volt/deg}^2 \text{ pour DyC} \\ \Delta \sim + 0,09\ 10^{-8} \text{ volt/deg}^2 \text{ pour ErC} \end{cases}$$

L'accord peut être considéré comme bon.

d) nous devons aussi avoir d'après les relations du paragraphe précédent :

$$\frac{\Delta \left(\frac{dS}{dT}\right)_{T_c}}{\Delta \left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{T_c}} \times \frac{\rho_m}{T_c} \sim \text{constante} = A$$

Le tableau suivant montre que dans l'ensemble, le gadolinium faisant exception, la loi est assez bien vérifiée

	SmC	GdC	DyC	HoC	ErC
A	$7,5\ 10^{-2}$	$3,3\ 10^{-2}$	$5\ 10^{-2}$	$6,5\ 10^{-2}$	$5,8\ 10^{-2}$

C - PROBLEME DES CARBURES ORDONNES -

Dans l'ensemble, la résistivité des carbures ordonnés ne présente pas d'anomalies dues à l'existence d'ordre local.

Il est très difficile d'imaginer pour ces carbures des valeurs de $k_F D$ très différentes de celles des carbures désordonnés, et nous attendions donc des maxima de résistivité.

Cette absence d'anomalies vient peut être des différences de structure cristalline (rhomboedrique dans un cas, cubique à faces centrées de l'autre) qui entraînent des différences dans les zones de BRILLOUIN et des modifications de la surface de Fermi. Pour appuyer cette idée, notons que le pouvoir thermoélectrique, qui est très sensible à la géométrie de la surface de Fermi, est finalement la seule propriété affectée par la mise en ordre des atomes de carbone.

Il est aussi possible que l'ordre des atomes de carbone facilite la mise en ordre des moments magnétiques.

Nous considérerons cette question comme non résolue.

IV - CONCLUSION

L'hypothèse de départ que nous avons choisie permet d'expliquer convenablement les propriétés magnétiques et les propriétés de transport que nous avons mesurées. L'accord entre les théories et les calculs n'est pas toujours excellent et nous avons même vu que certaines difficultés apparaissaïent parfois (calcul de θ_p et variation de θ_p avec la teneur en carbone par exemple). Mais dans l'ensemble l'accord est satisfaisant, nous pourrions même dire étonnamment satisfaisant, puisque l'on sait que la structure électronique des terres rares est loin d'être simple et que l'approximation des électrons presque libres est très grossière [46]. Cette approximation devrait être encore plus grossière pour les carbures que pour les métaux ; elle devient franchement mauvaise pour les nitrures par exemple [47] qui sont voisins des carbures à bien des égards.

V - CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE, STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBURES :

A -

Les valeurs de γ sont fortes (5 à 6 mj/mole). Elles indiquent donc une densité d'états forte au niveau de Fermi.

Les valeurs de B sont asses imprécises et ne permettent pas de déterminer la température de DEBYE avec grande précision.

Avec $B \sim 0,05$ nous obtenons $\theta_D \sim 340°K$. Cette valeur est très comparable à celle des nitrures de terres rares (300°K pour La N, 360°K pour Nd N) mesurée récemment [47]. Elle est supérieure à celle des métaux [49] qui varie entre 130°K et 170°K.

On pouvait d'ailleurs s'attendre à ce résultat, puisque les températures de fusion des carbures, qui sont approximativement proportionnelles à θ_D, sont supérieures à celles des métaux comme nous l'avons vu dans le chapitre II.

B -

Les valeurs de γ fortes s'expliquent bien dans le cadre de notre hypothèse. En effet, le succès relatif de notre hypothèse pour expliquer le magnétisme et les propriétés de transport nous permet de penser que la structure de bande des carbures est très voisine de celle des métaux de terres rares. Ainsi nous attendons des valeurs de γ de l'ordre de 10 mj/mole/$°K^2$.

Il n'est pas sans intérêt de noter que lorsqu'on passe du lanthane au hafnium dans la classification périodique (c'est-à-dire lorsqu'on ajoute un électron de conduction) la chaleur spécifique électronique passe de 10 mj/mole$°K^2$ pour La à 2.40 mj/mole/$°K^2$ pour Hf.

Nos valeurs expérimentales se placent bien entre ces deux valeurs, alors que nous supposons avoir ajouté en moyenne 0,5 électrons à la bande de conduction.

De même, puisque γ est proportionnel à $n^{1/3} m^*$, nous pouvons déduire des valeurs de γ pour les métaux (3 électrons et γ = 10 mj/mole/$°K^2$) et pour les carbures (3,5 électrons et γ = 6 mj/mole/$°K^2$) que la masse effective dans les carbures est environ 0,63 fois la masse effective dans les métaux. A partir de la valeur $m^* \sim 3$ que nous avons admise plus haut, nous trouvons une valeur $m^* \sim 1.8$ dans les carbures qui se compare bien à celle que nous avons calculée ($m^* \sim 2.3$).

Les résultats des mesures de chaleur spécifique sont donc très cohérents avec les mesures décrites plus haut et donnent encore du poids à notre hypothèse de départ.

C -

Toutes nos mesures mettent donc en évidence l'analogie de structures de bandes entre le métal et le carbure.

En première approximation, les mesures suggèrent un passage continu du métal au carbure, comme si les électrons fournis par le carbone remplissaient la bande s - d du métal sans la déformer.

Bien entendu cette image est trop simple et le modèle de bandes rigides n'est pas entièrement valable :

Nous avons vu que les masses effectives des électrons n'étaient pas tout à fait les mêmes dans le métal et dans le carbure. Nous devons donc admettre de légères modifications de la bande du métal. Ceci est tout à fait plausible, et les plus récentes théories sur la structure électronique des carbures mettent bien en évidence la modification progressive de la bande du métal lorsque l'on passe du métal à l'hydrure, puis au carbure, au nitrure et à l'oxyde.

Les conclusions relatives aux mesures magnétiques nous avaient conduits à décrire la bande de conduction des carbures comme une bande parabolique d'électrons presque libres. Les mesures de chaleur spécifique électronique, qui donnent directement la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi mettent en évidence l'existence d'une forte densité d'états au niveau de Fermi.

Ces deux conclusions sont contradictoires, comme c'est le cas pour les métaux de terres rares.

Nous devons donc constater qu'une approximation très grossière de la réalité nous permet de rendre compte de façon assez satisfaisante des propriétés magnétiques, de la résistivité magnétique et des couplages entre ions.

Les mesures plus précises mettent en évidence une forte densité d'états au niveau de Fermi. Les plus récents calculs de bande décrivent d'ailleurs les métaux des terres rares comme des métaux de transition, avec une bande "s" assez étalée en énergie et une bande "d" étroite se chevauchant au niveau de Fermi. Nous pouvons adopter la même description pour les carbures.

D -

Avec cette description, nous pouvons expliquer une partie des résultats relatifs au pouvoir thermoélectrique et à la résistivité due au phonons.

- Dans le cas où la structure de bande est analogue à celle décrite plus haut, le pouvoir thermoélectrique, qui est proportionnel à la pente de n(E) au niveau de Fermi, est généralement fort.

Le tableau VI montre que nous avons toujours trouvé un pouvoir thermoélectrique fort (la valeur de S pour un métal comme le cuivre est d'environ 1 $\mu v/^{\circ}K$ à 300°K).

- De même, la résistivité due aux phonons est dominée par les transitions s - d ; elle doit dont être forte comme nous l'avons observé,

$$\left(\rho_{ph} \sim 75\ \mu\Omega\ cm \quad \text{à} \quad 300^{\circ}K\ ,\ \frac{d\rho}{dT} \sim 25\ 10^{-2}\ \mu\Omega\ cm^{\circ}K^{-1}\right).$$

E -

La description de la structure de bande des carbures que nous avons faite est d'un intérêt assez général, si l'on se réfère aux théories en présence à propos de la structure électronique des carbures. (Les travaux sont nombreux actuellement sur ce sujet et pour avoir une vue complète de la question on peut se référer à divers articles de la référence [5], l'article de COSTA en particulier).

Au moins deux théories peuvent être avancées :

- dans l'une, on insiste sur les liaisons covalentes carbone-métal et l'on suppose plutôt un transfert d'électrons du métal vers le carbone. La structure de bandes du carbure n'a aucun rapport avec celle du métal. Pour nos carbures, le niveau de Fermi se trouverait dans une bande de caractère p, correspondant au remplissage des orbitales p liantes du carbone.

- dans l'autre, on met en valeur les liaisons métal-métal et les analogies métal-carbure sont mises en relief. Les propriétés des carbures sont principalement attribuées au remplissage d'une bande à caractère d rappelant la bande d du métal. Dans ce modèle, tout se passe comme si le carbone cédait des électrons à la bande d du métal.

Nous n'avons pas examiné à fond si nos mesures pouvaient s'expliquer complètement dans la première hypothèse (les fortes valeurs de γ s'accordent toutefois mal avec une bande à caractère p).

En revanche, nous avons vu que notre conclusion insistait sur l'analogie entre carbure et métal, et la deuxième hypothèse est tout à fait en accord avec nos interprétations des propriétés des carbures de terres rares.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié les propriétés physiques des monocarbures de terres rares.

Ces carbures existent sous une forme cubique à faces centrées et sont très lacunaires en carbone.

Nous avons proposé un diagramme d'équilibre terre rare carbone dont la caractéristique essentielle est l'existence d'une phase M_2C, issue de la phase cubique à faces centrées par mise en ordre des atomes de carbone.

L'étude cristallographique par diffraction des rayons X et des neutrons de la phase M_2C nous a permis de préciser sa structure : M_2C est rhomboedrique et l'ordre des carbones peut se décrire par une alternance de plans pleins et de plans lacunaires perpendiculaires à l'axe ternaire.

Tous ces carbures présentent des phénomènes d'ordre magnétique des ions M^{3+} à basses température. Les propriétés magnétiques sont assez compliquées. On peut dire que ces carbures sont ferromagnétiques, mais que leur structure magnétique n'est pas simple.

En supposant les ions trivalents couplés par l'intermédiaire d'électrons de conduction, la fonction de couplage étant la fonction oscillante de RUDERMANN-KITTEL, il est possible de bien introprêter les températures de transition, les résistivités magnétiques et la variation des températures de transition avec la teneur en carbone.

Les calculs nous amènent à admettre que le nombre d'électrons de conduction presque libre qui couplent les ions entre eux est légèrement supérieur au nombre d'électrons des métaux de terres rares, comme si le carbone donnait environ un électron par atome à la bande de conduction du métal.

L'interprétation des phénomènes d'ordre local se produisant autour de la température de transition nous amène à des conclusions analogues.

Dans l'ensemble, en conservant pour le carbure et le métal des structures électroniques voisines, en supposant que le carbone cède au métal un électron de conduction et en appliquant les théories du couplage classiques pour les métaux, nous rendons compte de la plupart des phénomènes que nous avons observés.

Nous concluerons en disant que, pour nous, en considérant uniquement les propriétés que nous avons mesurées, les monocarbures de terres rares sont d'aussi bons métaux que les terres rares elles-mêmes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Von STACKELBERG M. - Z. Physik. Chem. 9B, 437, (1930).

[2] HAGG G. - Z. Physik. Chem. 12B, 33, (1931).

[3] RUNDLE R.C. - Acta Cryst., 1, 180, (1946).

[4] DEMPSEY E. - Phil. Mag. 8, n° 86, 285, (1963).

[5] Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, Metallurgical Society of AIME, Nuclear Metallurgy, Volume X.

[6] ERN V et SWITENDICK A.C. - Phys. Rev. 137 A, 1927, (1965).

[7] de NOVION C.H. et al - Conférence sur les dérivés semi-métalliques ORSAY (1965).

[8] LALLEMENT R., COSTA P., PASCARD R. - J. of Phys.and Chem.of solids, 26, 1255, (1965).

[9] COSTA P., COMTE R.R. - ref 5 p. 3.

[10] COSTA P. - Thèse PARIS à paraître.

[11] PASCARD R. - 4 th Plansee Seminar Juin 1961.

[12] DENKER S.P. - ref 5 p. 51.

[13] SPEDDING F.H., GSCHNEIDNER K., DAANE A.H. - J. Amer. Chem. Soc. 80, 4499, 1958.

[14] De GENNES, P.G. et FRIEDEL J. - J. Phys. Chem. Solids 4, 71, (1958).

[15] BEAL M.T. - Thèse PARIS, 1964.

[16] CHUBB W. et KELLER D.L. - Symposium on carbides in nuclear energy, Harwell, (1963).

[17] COSTA P. - J. Nucl. Mat 6, 75, (1960).

[18] POWELL R.L et al - Cryogenics, Mars 1961.

[19] Handbuch der Metallphysik, Band 1, Erster Teil, page 398.

[20] CRISTIAN J.W et al - Proc. Roy. Soc. A 245, 213, (1958).

[21] GOLD A. et al - Phil. Mag. 5, 56, (1960).

[22] BLAISE A. et PEUCH M.A. - Rapport C.E.A. n° 2187, 1962.

[23] COMTE R.R. - Thèse PARIS (1964).

[24] LORENZELLI R. - Communication personnelle.

[25] SPEDDING F.H., GSCHNEIDNER K., - Transactions of the metallurgical society of AIME, 224, 1095, (1962).

[26] PALENIK G.J. - Thèse U.C.L.A. (1960).

[27] DANCY E.A. et al - Transactions of the metallurgical society of AIME, 215, 192, (1959).

[28] REXER J. et PETERSON D.T. - ref 5, page 327.

[29] DEAN G. LORENZELLI R., PASCARD R. - Rapport C.E.A. n° 2602, (1964).

[30] COTTREL A.H. - Theoretical structural metallurgy.

[31] DEAN G., LALLEMENT R., LORENZELLI R., PASCARD R. - C.R. Acad. Sc. Paris 259, 2442, (1964).

[32] International tables for X - Ray cristallography.

[33] VICKERY R.C., SEDLACEK R., RUBEN A. - J. Chem. Soc. 1959, p. 498.

[34] CHILD H.R. et al. - Phys. Rev. 131, 3, 922, (1963).

[35] TRAMMEL G.T. - Phys. Rev. 131, 3, 932, (1963).

[36] Rare earth research - The Mac Millan Company, New York, 1961, p. 178.

[37] VICKERY R.C., et al. - J. Chem. Soc. 1959, p. 503.

[38] De GENNES P.G. - J. Phys. et le Radium, 23, 8-9, 540, (1962).

[39] RUDERMANN M.A. et KITTEL C. - Phys. Rev., 96, 99, (1954).

[40] ROCHER Y.A. - Advances in Physics, 11, 43, (1962).

[41] De GENNES P.G. - J. de Phys et le Radium 23, 630, (1962).

[42] ELLIOTT R.J. et WEDGWOOD F.A. - Proc. Phys. Soc. (London) 84, 63, (1964).

[43] ZIMAN J.M. - Electrons and Phonons, University Press Oxford (1960).

[44] Van VLECK J.H. - Theory of electric and magnetic susceptibilities Oxford University Press, (1932).

[45] FRIEDEL J. - J. Phys. Chem. Solids 1, 175, (1956).

[46] DIMMOCK et FREEMAN - Phys. Rev Letters 13, 25, 750 (1964).

[47] VEYSSIE J.J. - Thèse Grenoble (1965).

[48] DEKKER A.J. - J. Appl. Phys. Vol 36, n° 3, 906, (1965).

[49] DREYFUS B. et al - C.R. Ac. Sciences Paris 253, 1764, (1961).

[50] MERIEL P. et al - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. (1966) LXXXIX, 226.

[51] KREBS J.P. et MIEDAN-GROS A. - Communication personnelle.

[52] Van KRANENDONK J. et Van VLECK J.H. - Rev. Mod. Phys. Vol. 30, 1, page 1 (1958).

Manuscrit reçu le 10-6-1966

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE A BASSES ET HAUTES TEMPERATURES A PARTIR DE QUELQUES EXEMPLES

Vu et approuvé :
Orsay, le 22 Février 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BERGERARD.

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 1
1967